

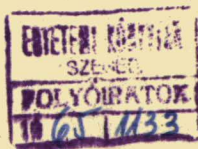
51252

1263

**ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDINENSIS**

---

**ACTA IUVENUM**  
**SECTIO SCIENTIARUM NATURALIUM**  
**Tomus III.**



**SZEGED**  
**HUNGARIA**  
**1963**

**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM ACTÁJA**

---

**IFJÚSÁGI ACTA**

**TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR**

**III. kötet**

**SZEGED**

**1963**



55142

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDINENSIS

ACTA IUVENUM

TOMUS III.

SECTIO SIENTIARUM NATURALIUM



SZEGED  
HUNGÁRIA  
1963.

SA 33

Kiadja a József Attila Tudományegyetem Tanácsa és a Magyar  
Kommunista Ifjúsági Szövetség József Attila Tudományegyetemi Bizottsága

Szerkesztőbizottság :

Dr. Ferenczy Lajos

Dr. Maróti Imre

Kevei Ferenc

Gyuris László

Török Miklós

A kiadásért felel : Dr. Szőkefalvi-Nagy Béla dékán



## A KADMIUMCIANID ÉS KADMIUMTIOCIANÁT OLDÉKONYSÁGA

Dózsa László

II. éves vegyész hallg.

$\text{Cd}/\text{SCN}/_2$  és  $\text{Cd}/\text{CN}/_2$  oldékonysága.

A kadmium-pszeudohalogenidek oldékonyságára a szakirodalomban igen kevés adat áll rendelkezésünkre. Különböző közvetett adatok és megfigyelések alapján valószínűnek látszott, hogy e néhány oldékonysági érték is hibás. Mégis mind a mai napig ezekkel az értékekkel dolgoznak, ami néhol helytelen következtetésekre vezethet. Pl.: R. A. Penneman és L. H. Jones<sup>1</sup> annak bizonyítására, hogy a kadmium - klorid-cianid vegyes-komplex létezik, felhasználja azt a megfigyelést, hogy a  $\text{Cd}/\text{CN}/_2$  oldékonysága NaCl oldatban mintegy 0,1 m körüli érték, ami csaknem százszorosa a deszt. vízben való oldékonyságnak. /Itt hivatkozik K. Masaki<sup>2</sup> által 1931-ben megadott oldékonysági értékre/ Hasonló tévedések elkerülése végett szükséges volt megvizsgálni e vegyületek deszt. vízben való oldékonyságát.

$\text{Cd}/\text{SCN}/_2$  oldékonyságának meghatározása.

Erre mindössze egyetlen értéket találtam az irodalomban, a fent már említett K. Masaki által 1931-ben meghatározott oldékonysági értéket, amelyet a gyűjteményes munkák is átvésznek.<sup>3</sup> - K. Masaki elektrometriás úton határozta meg az oldékonyságot mégpedig koncentrációs elem elektromotoros erejének mérése által.

Módszerének lényege röviden a következőkben áll:

A Nernst-féle összefüggés kimondja, hogy ha 2 olyan egymástól elválasztott félcellába merül a 2 félcellában lévő elektrolit kationjának megfelelő fél-elektród, melyekben ugyanazon kationt különböző koncentrációban tartalmazó elektrolitok vannak, az elektrodok között fellépő elektromotoros erő



a két ionkoncentráció viszonyától függ.-

Első közelítésben :

$$E = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

Ahol : R egyetemes gázállandó, T absz. hőmérséklet, F Faraday állandó

$\nu$  az ionok vegyértéke,  $c_1$  és  $c_2$  a két oldat ionkoncentrációja.-

Ha az eltérő ionmozgékonyságokból eredő u.n. diffúziós potenciált is figyelembe vesszük, továbbá koncentrációk helyett aktivitásokat írunk, a képlet a következőképpen módosul :

$$E = \left[ \frac{1}{2} - \frac{\frac{\lambda_k}{\nu_k} + \frac{\lambda_a}{\nu_a}}{\frac{\lambda_k}{\nu_k} + \frac{\lambda_a}{\nu_a}} \right] \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Vagyis amennyiben ismerjük  $\lambda_k$  és  $\lambda_a$  ionmozgékonyságokat valamint

$\nu_k$ ,  $\nu_a$ -t /az ionok vegyértékét/, továbbá az egyik oldat koncentrációját és az aktivitási koefficienseket, — E mérésével a másik oldat koncentrációja kiszámítható.-

Masaki lényegében ezen elv alapján járt el. — Mondván, hogy koncentrációt kell meghatározni, összeállított egy koncentrációs elemet, ahol az elektródok fém kadmiumból állottak, az egyik oldat ismert töménységű  $\text{CdCl}_2$  a másik a telített  $\text{Cd/SCN/2}$  oldat volt.-

Tehát az elem a következő volt :

$\text{Cd/amalgám/}, \text{Cd/SCN/2 tel. old.} / \text{CdCl}_2 \text{O.OIM.Cd/amalgám/}$

Mérte E-t,  $\lambda_k$ -t és  $\lambda_a$ -t saját régebbi méréseiből, az aktivitási koefficienseket irodalmi adatokból vette.

$c_2$ -t ismernek választotta s számította a meghatározandó  $c_1$ -t azaz a telített oldat  $\text{Cd}^{2+}$  ion koncentrációját.- Ennek alapján kimondta, hogy a  $\text{Cd/SCN/2}$  oldékonyága :  $2,5 \cdot 10^{-5}$  mol/liter.-

E módszer valóban pontos eredményeket adott volna, ha a  $\text{Cd/SCN/2}$  oldékonyága nagyságrendben megközelítette a fentivel.- Ugyanis ilyen kis koncentrációban jogosak azok az elhanyagolások, amelyeket Masaki alkalmaz /amelyekről ugyan említést sem tesz/.

Mégpedig :

1./ A Nernst képletben aktivitások szerepelnek, tehát aktivitást kap koncent-



ráció helyett és ezt egyenlőnek veszi a koncentrációval.

2./ Ionmozgékonyságok általában a nyitás mértékétől függenek.

3./ Feltételezi, hogy a  $\text{Cd}/\text{SCN}/_2$  teljesen disszociál  $\text{Cd}^{2+}$  és  $\text{SCN}^-$  ionokra.

ami jó közelítésben így is lenne, ha az oldékonyság kis érték lenne.

Visszont Masaki ott követelt el alapvető hibát, amikor eleve abból a feltételezésből indult ki, hogy az oldékonyság kis érték. Márpedig, mint az előzetes kísérleteimből kiderült az oldékonyság olyan nagy, hogy semmiesetre sem engedhetők meg a fenn említett elhanyagolások. Miután a telített oldat koncentrációja nagy, a koncentrációs elem elektromos erejének mérésével elvileg sem határozható meg. Szabad legyen ismét nyilatkoznom, kissé részletesebben a már említett elhanyagolásokra:

1./ Ekkora töménységben már egyáltalán nem venetó azonosnak az oldat aktivitása és a  $\text{Cd}^{2+}$  ion koncentrációja /mint angyan  $\text{CdCl}_2$  esetében is Masaki aktivitással számolt - nagyon helyesen - koncentráció helyett/

2./ Nem valószínű, hogy a Masaki által mért és felhasznált ionmozgékonyági érték pontos, mivel az függ az ionkoncentrációtól is a Masaki igen nagy oldatnak tételezte fel a telített  $\text{Cd}/\text{SCN}/_2$ .

Ezekből következik, hogy Masaki még a tényleges  $\text{Cd}^{2+}$  ion koncentrációt sem határozhatta meg jól. A telített oldat koncentrációja /l. később/ 0,1 M között van, márpedig akkor a tényleges  $\text{Cd}^{2+}$  ion koncentráció a szubsztív egyensúlyok számításra vételével  $5 \cdot 10^{-2}$  és  $6,5 \cdot 10^{-2}$  közé esik.

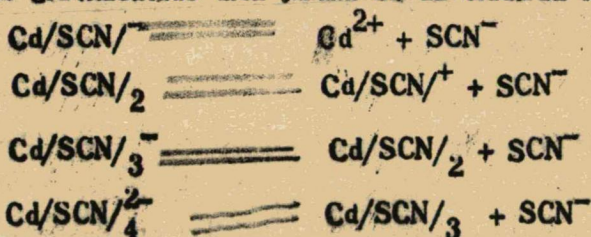
3./ Még lényegesebb szempont azonban, hogy töményebb, sőt még higabb oldatokban is az anyagok disszociációja korántsem tekinthető teljesnek. Az oldatban bonyolult egyensúlyi viszonyok állnak fenn amelyek hatásaképpen számolnunk kell a szobánforgó esetében a  $\text{Cd}^{2+}$  és  $\text{SCN}^-$  ionok mellett  $\text{Cd}/\text{SCN}/_1$ ,  $\text{Cd}/\text{SCN}/_2$ ,  $\text{Cd}/\text{SCN}/_3$ ,  $\text{Cd}/\text{SCN}/_4$  komplexek jelenlétével /azaz nem csupán hidratált  $\text{Cd}^{2+}$  és  $\text{SCN}^-$  ionok vannak jelen/ - Ez pedig azt jelenti, hogy a  $\text{Cd}/\text{SCN}/_2$  telített oldat koncentrációja /feloldott  $\text{Cd}/\text{SCN}/_2$ -ra nézve/ semmiképpen sem vehető azonosnak az oldatban lévő  $\text{Cd}^{2+}$  ion koncentrációjával. Azaz az oldékonytságot nem lehet olyan módon meghatározni, hogy egyszerűen megmérjük a szabad  $\text{Cd}^{2+}$  ion koncentrációt. Amint pedig már említettem a koncentrációs elem elektromos ereje a két oldatban lévő azonos ionok koncentrációjának, pontosabban



ionaktivitások viszonyának függvénye, a mi esetünkben a  $\text{Cd}^{2+}$  ion koncentrációké. - Ezáltal az elektromotoros erő - amelyet mérünk - nem a feloldott  $\text{Cd}/\text{SCN}/_2$  mennyiségtől, hanem az oldatban lévő  $\text{Cd}^{2+}$  ion koncentrációjától függ. Masaki legfeljebb ezt számíthatta volna ki, de az 1./ és 2./ pontban említettek miatt, ismétlem, ezt sem végezhetette el pontosan. -

Tenért Masaki ezzel a módszerrel egyáltalán nem határozhatta meg amit akart, vagyis a  $\text{Cd}/\text{SCN}/_2$  oldékonyságát. -

Amúgy, hogy az oldékonyságra megfelelően használható adatot kapjak, más módszert kellett keresnem. Elvben a következőkben állt a módszer : az elkészített, tiszta  $\text{Cd}/\text{SCN}/_2$ -ből telített oldatot készítek /eddig Masaki is így járt el/ s a telített oldatban nem koncentrációs elem összeállításával vagy vezetőképességi mérésekkel, hanem egyszerű analitikai módszerrel meghatározom a teljes kadmium /II/ ill. tiocianát koncentrációját. - Az analitikai módszerek ugyanis mindig a teljes kadmium és tiocianát mennyiségét adják meg, mivel akár titrimetrikus, akár gravimetrikus úton járunk el, az oldatban fennálló egyensúlyok:



minden-képpen teljes mértékben a disszociáció irányába tolódnak el.

Miután ez az elvi módszer célravezetőnek látszott, keresni kellett gyakorlatilag is jól kivihető kényelmes analitikai eljárásokat  $\text{Cd}^{2+}$  és  $\text{SCN}^-$  meghatározására. Legalkalmasabbnak a titrimetrikus módszerek látszottak. -  $\text{Cd}^{2+}$  meghatározására komplexometriás eljárást választottam. - <sup>6</sup> Mielőtt a telített  $\text{Cd}/\text{SCN}/_2$  oldatban lévő  $\text{Cd}^{2+}$  meghatározásához hozzáfogtam volna meg kellett vizsgálnom, az oldatban lévő  $\text{SCN}^-$  ionok nem zavarják-e?

Röviden a  $\text{Cd}^{2+}$  meghatározás lényege : Xilenol-narancs jelenlétében etilendiamin tetraecetsavval /EDTE/ megítírlom a  $\text{Cd}^{2+}$  oldatot. A xilenolnarancs a  $\text{Cd}^{2+}$  ionnal vöröses-lila komplexet ad, s miután az EDTE stabilisabb komplexet képez, a titrálás folyamán kiszorítja a xilenolnarancsot /miközben  $\text{CdY}$  keletkezik/. Az ekvivalenciapont után megjelenik a xilenolnarancs színe, ami az alkalmazott pH

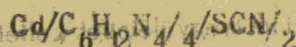


értéken sárga. Látszik, hogy fontos a pH beállítása, amit hexametilentetramin pufferteléssel érünk el.

Az említett zavaró hatás megvizsgálására a következő kísérletet végeztem el : azonos mennyiségű 0,15 mólos  $\text{Cd}/\text{NO}_3/2$  oldatokhoz különböző mennyiségben adtam 0,3 mólos  $\text{NH}_4\text{SCN}$  oldatot.

$\text{Cd}^{2+}/\text{ml}/$	$\text{SCN}^-/\text{ml}/$	EDTE $7/\text{ml}/$
5	0	15,32
5	1,25	15,35
5	2,5	15,30
5	3,75	15,20
5	5	15,22

Látnak, hogy gyakorlatilag nem befolyásolja a titrálási eredményeket  $\text{SCN}^-$  ion jelenléte, a zompa tapasztalatom szerint kissé lelassítja a végpontjelzést. A puffertként használt hexametilentetramin hozzáadásakor ugyanis fehér porszerű csapadék válik le /lehetetlen hexametilentetramin  $\text{Cd}/\text{SCN}/2$ -vel alkotott komplexe.



Ez azt jelenti, hogy a  $\text{Cd}^{2+}$  ionok egyrésze csapadék formájában kötve van, ez által a xilénolnarancia jóval az ekvivalenciapont előtt jelez. Viszont ha lassan végzem a titrálást, az EDTE a szabad  $\text{Cd}^{2+}$  ionokat megköti, s egy idő múlva a keletkezett hexametilentetramin komplex teljes egészében feloldódik. - A titrálást tehát addig a pontig folytatom, amíg az összes csapadék fel nem oldott, amit jól indikál a jelenlévő xilénolnarancia, ugyanis amíg  $\text{Cd}$ -hexametilentetramin komplex van jelen, ennek disszociációjából származó  $\text{Cd}^{2+}$  ionok hatására az oldat lilás színt vesz fel egy idő múlva, s csak akkor tartja meg az átcsapási sárga színt, amikor már nincs fölöslegben  $\text{Cd}^{2+}$  ion, azaz az EDTE komplexbe vitte. Kissé kényelmetlenné válik tehát a  $\text{Cd}^{2+}$  megátározása, de az eredményeket lényegesen nem befolyásolja. Csaknem teljesen kiküszöböltem e zavaró hatást is az által, hogy észrevettem, hogy a fent említett  $\text{Cd}$ -hex. tetr. komplex nem azonnal válik le, hanem csak egy idő múlva, - nem pillanatszerű reakcióról van tehát szó. - Éppen ezért úgy jártam el, hogy a hexametilentetramin hozzáadása után azonnal és gyorsan végeztem el a titrálást, miáltal nagyon kevés csapadék-



képződést tapasztaltam. Más módszert is kiprobáltam: feleslegben adtam a  $\text{Cd}/\text{SCN}/_2$  oldathoz EDTE-t s ennek feleslegét  $\text{CdSO}_4$  mérőoldattal visszatit-  
ráltam. Miután a hexametiltetramint csak akkor adtam nozzá, amikor az  
EDTE feleslegben volt, egyáltalán nem észleltem az említett zavaró hatást.  
A  $\text{SCN}^-$  ionok meghatározására jodometriás módszert választottam. Nem rész-  
lelezem, miután semmiféle zavaró tényezőt nem tapasztaltam.

Annhoz, hogy a  $\text{Cd}/\text{SCN}/_2$  sztoichiometrikus összetételéről meggyőződjek szük-  
séges volt a két mérőoldat  $/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  és EDTE/ faktort egymásra beállítani.  
Ezért mindkét mérőoldatot  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ra állítottam be /EDTE-t komplexomet-  
riás úton murexid indikátorral<sup>8</sup>  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -t jodometriás rézmeghatározással.<sup>9</sup>/

Miután valamennyi analitikai problémát kiküszöböltem nozzá lehetett kezdeni  
 $\text{Cd}/\text{SCN}/_2$  telített oldat koncentrációjának meghatározásához. Elsősorban  
 $\text{Cd}/\text{SCN}/_2$ -t kellett készíteni. - Először természetesen kísérletképpen 0,1 molos  
 $\text{CdSO}_4$  és 0,2 molos KSCN oldatot öntöttem össze. Amennyiben a Masaki által  
megadott adat helyes lett volna, bőséges csapadékképződés kellett volna tapaszt-  
alnom. Mint azonban az előre várható volt, csapadék egyáltalán nem keletkezett.

Ezután olyan kadmium illetve tiocinát vegyületeket kellett választani reakciópartnerekként,  
hogy a  $\text{Cd}/\text{SCN}/_2$  vajon csak le, az ellenionokból alkotott vegyület oldékonysága  
jóval nagyobb legyen mint a  $\text{Cd}/\text{SCN}/_2$ -é. Tiszta  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$  állott a ren-  
delkezésemre, ezekkívül KSCN és  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . KSCN-t már nem választhattam,  
mert a  $\text{K}_2\text{SO}_4$  oldékonysága  $20^\circ \text{C}$ -on 0,52 mol/l. tehát megfelelően nagy koncent-  
rációjú oldat nem készíthető, mivel akkor esetleg a  $\text{K}_2\text{SO}_4$  és nem a  $\text{Cd}/\text{SCN}/_2$   
válk le. Ezért a  $\text{CdSO}_4$ -hoz  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -ot választottam. Az  $/\text{NH}_4/2\text{SO}_4$  oldékony-  
sága  $20^\circ \text{C}$ -on 4,029 mol/l. - Tehát alkalmasan készíthetők  $\text{CdSO}_4$ -ból és  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -  
ból csaknem telített oldatot /miután  $\text{CdSO}_4$ -ból nem lehet 2,9 mol/l-nél töményebb  
oldatot készíteni, összeöntés után az  $/\text{NH}_4/2\text{SO}_4$  koncentráció semmiképpen sem  
lépheti túl a telítettségi értéket/ Így is jártam el. -

Készítettem  $\text{CdSO}_4$ -ból és  $\text{NH}_4\text{SCH}$ -ból 2,8 mol/l ill. 9,4 mol/l töménységű olda-  
tokat /pontosan 2,798 és 9,398 mol/l koncentrációban. Az oldatok koncentrációját  
ugyanazokkal az eljárásokkal határoztam meg, mint a  $\text{Cd}/\text{SCN}/_2$  oldatban a  $\text{Cd}^{2+}$   
és  $\text{SCN}^-$  ionok koncentrációját/ Vettem 50 ml  $\text{CdSO}_4$  oldatot, s hozzá vele ekvivalens



mennyiségben adtam  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -t. Lassan indult meg a csapadékleválás. Súlyos, tömört csapadék keletkezett. Hogy a leválás teljessé váljon, 24 óráig  $10^\circ \text{C}$ -on hűtöttem. - Ezután jénai szűrőlegelyen leszűrtem az oldatot s többször kevés alkohollal átmostam. Az alkoholt  $1/2$  óras szivattással távolítottam el. Majd a száraz  $\text{Cd/SCN/}_2$ -ből kivettem 8 g-t és 40 ml deszt. vízzel feltöltöttem. Ezután a telítettségi egyensúlyt kellett beállítani /meghatározott hőfokon/ Ennek érdekében 4 órán át rázatam termosztátban  $20^\circ \text{C}$ -on. - Kísérleteim szerint ez alatt az idő alatt az egyensúly teljes mértékben beáll. - Utána leszűrtem az oldatot.

A koncentrációt háromféle módon határoztam meg. A már említett analitikai eljárásokkal és egy gravimetriás módszerrel. A  $\text{Cd}^{2+}$  ion és  $\text{SCN}^-$  meghatározást tízszeres hígításu oldatból végeztem el. A  $\text{Cd}^{2+}$  ion koncentrációra 0.04573 ion-súly / liter értéket kaptam, amiből a  $\text{Cd/SCN/}_2$  mol/l koncentráció 0.457 mol/l a telített oldatban. - Ugyanigy a  $\text{Cd/SCN/}_2$  koncentráció a  $\text{SCN}^-$  mennyiségnél számolva 0.455 mol/l-nek adódik. Az eltérés a mérési hibán belül van.

Gravimetriás meghatározásnál úgy jártam el, hogy kivettem a telített oldatból 5 ml-t, lemértem a súlyát /hogy sűrűségi érték is álljon rendelkezésemre/, majd vízfürdőn bepároltam. A kivált anyagot  $70^\circ$ -on elektromos szárítószekrényben egy órán át szárítottam, majd lemértem, újabb  $1/2$  óras szárítás után ismét lemértem, majd  $1/2$  napig  $\text{P}_2\text{O}_5$  fölé helyezve szárítottam. Az így lemerített súlyból számítottam ki a telített oldat molaritását ami 0.4572-nek adódott. Jó egyezésben a titrimetrikus eredményekkel. A kapott sűrűség adatból /1.0659/ következik az oldékonyság súlyszázaléka is /100 g oldat/g teloldott anyag/ erre átszámítva a telített  $\text{Cd/SCN/}_2$  koncentráció 9.81 %-osnak adódik. -

#### $\text{Cd/CN/}_2$ oldékonyságának meghatározása.

Erre nézve valamivel több adatot találhatunk az irodalomban, mint a  $\text{Cd/SCN/}_2$  éré. A legújabb és általában legjobbnak tartott oldékonysági értéket szintén Masaki határozta meg a már említett elektrometriás uton.<sup>10</sup>

Mintán már kimutattam, hogy e módszer nem adhat megbizható értéket /a módszerben rejlő elvi hibák miatt/ valószínűnek tartottam, hogy az esetleg található régebbi adatok jobbak, mivel azokat analitikai eljárásokkal határozták meg. Való-



van találtam még két értéket / s ezek jóval nagyobbak a Masaki által megadottnál, ami a tapasztalatnak megfelel/ A. S. Corbet 1926-ban mérte a  $\text{Cd}/\text{CN}/_2$  oldékonyságát és /a közölt eredményt mol/l-re átszámítva/ azt 0,0219 és 0,0101 között változónak találta.<sup>11</sup> /a kisebb értéket jobbnak tartja/ Azonkívül említi, hogy a vizsgált vegyület nem  $\text{Cd}/\text{CN}/_2$ , hanem más-  
zisos  $\text{Cd}/\text{CN}/_2$  Összetételét  $3\text{Cd}/\text{CN}/_2 \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -nak találta.<sup>12</sup> Corbet-tal találtam utalást másik oldékonysági adatra. Joannis azt 15<sup>o</sup> C-on 17 g  $\text{Cd}/\text{CN}/_2$ /1 liter  $\text{H}_2\text{O}$ -nak találta, amit ha mol/l számítok át : 0,1034 mol/l értéket kapok. /ezt az adatot a gyűjteményes munkák általában már nem közlik./  
Végül is tehát volt 3 adat :  $1,51 \cdot 10^{-3}$  /Masaki 1931/  $2,19 \cdot 10^{-2}$  - /s 61  $10^{-2}$  /Corbet 1926/ 0,1034/Joannisból /mol/l.- Megfigyelések szerint legvalószí-  
nűbb a legnagyobb oldékonysági érték volt/Ezért szükség volt az oldékonyság elfogadható adatának meghatározására. - A kísérleti tények arra vallottak, hogy az oldékonyság 0,1 m/l körül van, illetve ennél valamivel több. Ugyanis S. N. Flengass dolgozik olyan oldattal, amelyben a  $\text{CN}^-$  koncentráció 0,2 N, a  $\text{Cd}^{2+}$  koncentráció 0,1 M<sup>13</sup>.

Az oldékonyság meghatározásában a  $\text{Cd}/\text{SCN}/_2$  esetében már vázolt elvi mó-  
don jártam el. Mindenekelőtt választanom kellett a  $\text{Cd}^{2+}$  és  $\text{CN}^-$  ionok meg-  
határozására jól kivethető módszereket. Itt is elsősorban ezt kellett megállapítani,  
hogy vajon  $\text{Cd}^{2+}$  meghatározásában zavarnak-e  $\text{CN}^-$  ionok és fordítva. A  $\text{Cd}^{2+}$   
elemzésre a már említett komplexometriás eljárást választottam. A  $\text{CN}^-$  ionok  
zavaró hatásának megvizsgálására 3x5 ml 0,1 M  $\text{CaSO}_4$  oldathoz 0,5-10 ml 0,2  
M KCN oldatot adtam, s 0,05 n EDTE-vel meghatáltam xilenolmarancs jelenlété-  
ben hexametilentetramin puffertalással. Azokban az oldatokban amelyekben KCN  
volt a xilenolmarancs átcsapási egyáltalán nem jelzett. - A jelenséget azzal ma-  
gyarázom, hogy az oldat KCN hidrolízise miatt erősen lúgos, s a xilenolmarancs  
színe lúgos pH-nál lilás, hasonló a kadmiummal alkotott komplexének színéhez.  
Már előbb /a  $\text{Cd}/\text{SCN}/_2$ -nál/ említettem, hogy a pH-t konstans értéken kell  
tartani. Hexametilentetramin szolgál erre, ugyanis az EDTE-ből keletkező  $\text{H}^+$  iono-  
kat megköti. - Viszont lúgra nyilván nem fejt ki puffertalást. Tehát ilyen módon  
 $\text{CN}^-$  jelenlétében nem végezhető el a meghatározás.  $\text{CN}^-$  ionok eltávolítását nagyon



egyszerűen úgy oldottam meg, hogy 2-5 ml/attól függően mennyi aliquot-ot vettem ki/ 2 n  $\text{HNO}_3$ -val megsavanyítottam az oldatot, s kb. 1/2 óráig tartó lassú melegítéssel elűztem a felszabaduló  $\text{HCN}$ -ot. Ezután a főlös  $\text{HNO}_3$ -at semlegesítettem  $\text{NaOH}$  oldattal/ kb. 4-es pH-ra állítottam be/ így minden zavaró hatás nélkül elvégezhettem a titrást.

$\text{CN}^-$  ionok koncentrációjának mérésére leggyorsabb a Deniges-féle  $\text{CN}^-$  meghatározás kínálkozott. Most, fordítva, azt kellett megvizsgálni mennyiben befolyásolja az eljárási módot  $\text{Cd}^{2+}$  ionok jelenléte. Legelső zavaró körülmény az volt, hogy  $\text{NH}_4\text{OH}$  hozzáadásakor az oldatból  $\text{Cd}/\text{OH}/_2$  csapadék vált ki, tehát az egyenértékpontot nem jelezhetette az  $\text{AgI}$  csapadék megjelenése. Ennek kiküszöbölésére alkalmasnak látszott a  $\text{Cd}^{2+}$  ionok komplexben való megkötése. Ezért az oldathoz EDTE-t adtam csekély töltéssel. Az  $\text{NH}_4\text{OH}$  hatására csapadék valóban nem képződött, s az átesapást is jól lehetett észlelni. Pontosan meg kellett azonban győződnöm arról, nem na-e valamilyen módon az oldatban lévő EDTE,  $\text{Cd}^{2+}$  / esetleg együtt/ a meghatározás eredményére. Erre következőképpen végeztem el a kísérletet: 0,1M KCN-hoz, 0,05M  $\text{CdSO}_4$  oldatot adtam és mindig csekély feleslegben EDTE-t, s 0,1n  $\text{AgNO}_3$  mérőoldattal megtitráltam. Az eredmények táblázatosan:

KCN	Cd	EDTE	$\text{AgNO}_3$
20 ml	C ml	0 ml	10,59 ml
20 "	5 "	6 "	10,33 "
20 "	10 "	11 "	10,12 "
20 "	15 "	16,5 "	9,87 "
20 "	20 "	22 "	9,65 "

A kísérlet eredményei igen meglepőek. Amint látszik, tekintélyes zavaró hatásról van szó. Kérdés, hogy mi okozza? Kétféle magyarázat kínálkozik.

Vagy az EDTE képez  $\text{CN}^-$  és  $\text{Ag}^+$ -tel valamilyen vegyületet /pl.  $\text{AgY}/\text{CN}/_3/$  miáltal egy  $\text{Ag}^+$  ion kettőnél több  $\text{CN}^-$  iont képes megkötni, azaz kevesebb  $\text{AgNO}_3$  fogy mint az  $\text{Ag}/\text{CN}/_2^-$ -ből adódó egyenértéknek megfelelően. Ha így van, akkor EDTE  $\text{Cd}^{2+}$  nélkül is zavarná a meghatározást. A táblázat adatai negatív bizonyítékot szolgáltatnak.



/0,13 M KCN, 0,05 M EDTE, 0,05M Ag NO<sub>3</sub>/

KCN/ml/	EDTE/ml/	AgNO <sub>3</sub> /ml/
10	0	14,1
10	2	14,64
10	5	14,70
10	10	14,62

Ezáltal egyetlen lehetőség marad még hátra : Cd<sup>2+</sup> alkot CN<sup>-</sup> és EDTE-val együtt valamilyen komplexet s így az oldatból elvonja a CN<sup>-</sup> ionok egy részét. - 1 Cd<sup>2+</sup> valószínűleg 1 CN<sup>-</sup> ionnal képez vegyületet, mivel a mért adatokból felvett  $\sum \text{CN}^{\%}$  - kadmium mennyiség grafikon lineáris. -

/1. grafikon 1. ábra/

Tenát végülis CN<sup>-</sup> meghatározásra nem alkalmazhattam argentometriás módszert. - Maradt a jodometriás meghatározás. Itt már nem tapasztaltam zavaró tényezőket.

Mielőtt a Cd/CN/2 készítéséhez fogtam volna, először is egy kísérlettel akartam megcáfolni a Masaki által megadott 1,61 · 10<sup>-3</sup> mol/l-es értéket. - 0,2 M CaSO<sub>4</sub> és 0,1 M KCN oldatot öntöttem össze. - Mint a Cd/SCN/2-nál - azt vártam, nem lesz csapadékképződés. Azonban az ellenkezőjét tapasztaltam. Pelyhes, fehér csapadék vált le. - Viszont, amint a szűrletből történt CN<sup>-</sup> meghatározásból kitudni, ez nem Cd/CN/2, hanem minden valószínűség szerint bázisos Cd/CN/2 /Pl. Cd/OH/CN/ Bázisos vegyület képződését megmagyarázza, hogy a KCN oldat a hidrolízis miatt /lévén a HCN igen gyenge sav, savi disszociációs állandója : K<sub>d</sub> = 10<sup>-9,39</sup> /lúgos kénntatásu/ 1. előbb is, / 0,2M oldatban a CN<sup>-</sup> ion koncentráció 10<sup>-2,67</sup>, amint ezt a HCN savi disszociációs állandójának ismeretében kiszámítható/ 14.

Esetleg helyileg Cd/OH/2 is leválna, mivel annak ionszorozatánál számított OH<sup>-</sup> ion koncentráció megközelíti a fenti értéket /0,1N-os Cd<sup>2+</sup> koncentráció esetében /CH<sup>-</sup>/ = 10<sup>-2,24</sup>/

Már ez a kísérlet is előre jelezte, hogy rendkívül nehéz lesz a Cd/CN/2-t tisztán előállítani /mint anogyan Cornet-nek sem sikerült/ másképp a kapott vegyület is bizonyára könnyen bomlik, és valószínűleg hidrolízis közben oldódik, lévén a HCN nagyon gyenge sav. - Különböző módszereket próbáltam ki a Cd/CN/2 készítésére.-



Először 2.0746-os  $\text{Cd}/\text{ClO}_4/2$ -ot és 4.0602 M-os KCN-ot öntöttem össze.

A kivált apró kristályos csapadék feltehetően  $\text{KClO}_4$  és  $\text{Cd}/\text{CN}/2$  keveréke volt.  $/\text{KClO}_4$  oldékonysága: 0.12 mol/l.-

A csapadék leválása után az oldatnak  $\text{Cd}/\text{CN}/2$ -re nézve telítettnek kellett lennie. Ezért meghatároztam az anyag  $\text{Cd}^{2+}$  és  $\text{CN}^-$  ionok koncentrációját. Neha pontosan ekvivalens mennyiségben adtam egymáshoz a két iont, az oldatban a  $/\text{CN}^-/ : / \text{Cd}^{2+}/$  arány 2.5 : 1 volt. Az oldatban a  $\text{Cd}^{2+}$  ionkoncentráció 0.241, a  $\text{CN}^-$  ionkoncentráció 0.600 ion/l volt. A csapadék dúsabb  $\text{Cd}^{2+}$  tartalmát a  $\text{Cd}/\text{CN}/2$ -vel együtt leváló  $\text{Cd}/\text{OH}/2$  vagy  $\text{Cd}/\text{OH}/\text{CN}$  jelenlétével magyarázhatjuk. Ezek oldékonysága feltehetően olyan kicsiny, hogy ha a csapadékeveréket deszt. vízben oldom a legnagyobb oldékonyságú  $\text{Cd}/\text{CN}/2$ -ből fognak származni az oldatban lévő  $\text{Cd}^{2+}$  és  $\text{CN}^-$  ionok. /helyesebben az előbbi vegyületekből származó ionok elhanyagolhatók a  $\text{Cd}/\text{CN}/2$ -ből származók mellett/ Kimosás után felfőttem tehát a csapadékot deszt. vízzel és 1 óra rázás után meghatároztam az oldatból a  $\text{Cd}^{2+}$  ion koncentrációját:

0.125 ion/l-nek találtam. Amiből a  $\text{Cd}/\text{CN}/2$  mol/l konc. ugyanannyinak adódik.

Következőben tiszta  $\text{Cd}/\text{CN}/2$ -ot akartam készíteni 1.0434 M-os  $\text{CdSO}_4$ -ból és 1.678 M-os KCN-ből. Hasonló konzisztenciájú csapadék keletkezett. Viszonyt a csapadék feletti oldat ismét főlöselegben tartalmazott  $\text{CN}^-$  iont. A  $\text{Cd}^{2+}$  koncentráció: 0.270, a  $\text{CN}^-$  konc. 0.631 mol/l volt. Arány:  $/\text{CN}^-/ : / \text{Cd}^{2+}/ =$

2.7 : 1. Hasonlóan az előzőkhöz, ismét leszűrtem a csapadékot, átmoslam, újra felfőttem deszt. vízzel, megvártam míg gyakorlatilag beáll az egyensúly, s meghatároztam a  $\text{Cd}^{2+}$  és  $\text{CN}^-$  koncentrációkat.  $\text{Cd}^{2+}$ -ra 0.128,  $\text{CN}^-$ -ra 0.252 mol/l-t kaptam. A  $/\text{CN}^-/ : / \text{Cd}^{2+}/$  arány már gyakorlatilag 2-nek tekinthető /1.97/ volt. Azonban még mindig nem állott rendelkezésemre tiszta  $\text{Cd}/\text{CN}/2$ -

Miután a  $\text{Cd}/\text{OH}/2$ -vel való szennyezés oka minden valószínűség szerint a KCN hidrolizisből származó nagy  $/\text{CH}^-/$  ion koncentráció volt, meg kellett próbálni a KCN hidrolízisét visszaszorítani. A hidrolízis pedig nagyon főmény oldatban a legkisebb mértékű. Megpróbáltam tehát minél főményebb oldatokból kiindulni a  $\text{Cd}/\text{CN}/2$  készítésénél. Ha továbbra is  $\text{CdSO}_4$  és KCN-ot használ-  
nék esetleg ha el is kerülöm a  $\text{Cd}/\text{OH}/2$  leválást, ugyanakkor  $\text{K}_2\text{SO}_4$  válhat le.

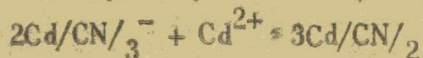




határoztam a  $\text{Cd/CN}/_2$  oldékonyságot. -  $0,1135 \text{ mol/l}$ -nek találtam  $\text{Cd}^{2+}$  nézve/  $\text{CN}^-$ /:  $\text{Cd}$ / arány :  $1,95 : 1$ . Így most sem sikerült a tiszta  $\text{Cd/CN}/_2$  előállítás. A következőkben még töményebb oldatokkal próbálkoztam. Most a  $\text{Cd/NO}_3/_2$ -hoz  $\text{NaCN}$ -ot vettem  $3,2612 \text{ M}$ -os  $\text{Cd/NO}_3/_2$  és  $5,459 \text{ M}$ -os  $\text{NaCN}$  alkalmazása esetén nem válhatott le  $\text{NaNO}_3$ , mivel annak oldékonysága  $20^\circ \text{C}$ -on  $7,6 \text{ mol/l}$ . - A kapott csapadék fölötti oldatból ismét meghatároztam a  $\text{CN}^-$  :  $\text{Cd}^{2+}$ / arányt. - Azt  $2,27 : 1$ -nek találtam. - A  $\text{Cd/CN}/_2$  oldékonysága ebből a csapadékból  $0,124 \text{ mol/l}$ -nek adódott. -

Még más elgondolással is próbáltam  $\text{Cd/CN}/_2$ -t előállítani. - A kadmium és cianid vegyületek összeöntése után az oldatban feltehetően a következő folyamat játszódik le :  $2 \text{ Cd}^{2+} + 3 \text{ CN}^- + \text{OH}^- = \text{Cd}_2\text{CN}_3\text{OH}$  /v  $\text{Cd/CN/OH.Cd/CN}/_2$ / Ez a csapadék megfelel a Corbet által talált összetételnek, és annak amit én találtam, vagyis, hogy benne a  $\text{Cd}^{2+} : \text{CN}^- = 1 : 1,5$  /-

Ezáltal az oldatban  $\text{H}^+$  ion koncentrációja növekszik /mivel a csapadék  $\text{OH}^-$  ionokat köt meg/ /továbbá  $\text{CN}^-$  felesleg lesz, ugyanis  $2 \text{ Cd}^{2+}$ -hoz  $4 \text{ CN}^-$ -ot adtam s ebből a csapadékban csak 3 kötődött meg. - /Tehát az oldatot mint  $\text{HCd/CN}/_3$  komplex savat foghatom fel/. Mármost ha ehhez az oldathoz  $\text{Cd}^{2+}$  iont adok /mégpedig úgy, hogy most az oldatban a  $\text{CN}^-$  :  $\text{Cd}^{2+}$ / arány  $2 : 1$  legyen/, a következő folyamat játszódhat le,



Jelen esetben az oldat  $\text{CN}^-$  ion koncentrációja igen kicsiny, azért talán nem lesz a kapott vegyület bázisos. Ezért úgy végeztem el a kísérletet, hogy az ekvivalens  $\text{CN}^-$  és  $\text{Cd}^{2+}$  összeöntése után a keletkező csapadékot leszűrtem, s a szűrlethez a  $\text{CN}^-$  fölösleggel egyenértékű  $\text{Cd}^{2+}$ -ot adtam. - Valóban fehér kristályos csapadék vált le. Ezután meghatároztam az oldatból a  $\text{CN}^-$  és  $\text{Cd}^{2+}$  koncentrációkat. - Most sem sikerült azonban tiszta  $\text{Cd/CN}/_2$ -t kapnom, mivel az oldatban  $\text{Cd}^{2+} : \text{CN}^-$  arány  $1 : 2,32$  volt. -  $\text{Cd}^{2+}$  koncentráció :  $0,155 \text{ mol/l}$ . Minden próbálkozásom arra, hogy tiszta  $\text{Cd/CN}/_2$ -t állítsak elő végül is eredménytelenül jár. -

A  $\text{Cd/CN}/_2$  oldékonyságára mégis kaptam bizonyos adatokat. -

/Gravimetriáán természetesen nem határozhattam meg az oldékonyságot, mivel



egyrészt a csapadék nem  $\text{Cd}/\text{CN}/_2$  összetételű, másrészt, ha az is lenne, valószínűleg már vízfürdön való bepárolásakor elbomlana. /Eredményeimet a következő táblázat foglalja össze:

/Az oldékonyságot az oldatban lévő  $[\text{CN}^-]/[\text{CN}^{2+}]$  arány függvényében adtam meg./

$\frac{[\text{CN}^-]}{[\text{Cd}^{2+}]}$	Oldékonyság /mol/l/
1.95 - 1.97	0.114 - 0.128
2.3	0.155
2.5	0.177 - 0.241
2.7	0.270
2.85	0.459

A mért értékekből látszik: az oldékonyság rohamosan nő a  $\text{CN}^-$  ionok fölöslegével. Oka nyilvánvalóan a  $\text{Cd}/\text{CN}/_3$  ill.  $\text{Cd}/\text{CN}/_4^{2-}$  anion jellegű komplexek képződése.

Kísérleteim azt mutatják, hogy a hidrolízis miatt tiszta,  $\text{OH}^-$ -től mentes  $\text{Cd}/\text{CN}/_2$ -t nagyon nehéz előállítani. - Emiatt a kapott vegyület oldékonysága is változó, nem lehet nagy pontossággal meghatározni. Mindenesetre elég jól megközelítik egymást /és mintegy 2 nagyságrenddel különböznek Masaki adatától/a Joannis által meghatározott érték és az általam kapott érték, továbbá, ha Corbet adatait<sup>14</sup> felhasználva határozom meg az oldékonyságot - Ő ugyanis KCN-ban való oldékonyságot határozta meg KCN koncentráció függvényében, a ebből következtetett a 0g KCN mennyiség esetén lévő oldékonyságra. Ha ezeket az értékeket grafikonon ábrázolom /l. grafikon, 2. ábra/, az oldékonyságra 100 g oldatban 2-4 g feloldott anyagot kapok extrapolálással, ami 0.12 - 0.24 mol/l-nek felel meg.

Összefoglalva:

A  $\text{Cd}/\text{SCN}/_2$  oldékonyságát  $20^\circ \text{C}$ -on 0.547 mol/l-nek találtam. - A telített oldat koncentrációját  $\text{Cd}^{2+}$  és  $\text{SCN}^-$  ionokra nézve komplexometriás és jodometriás módszerrel határoztam meg.

$\text{Cd}/\text{CN}/_2$ -ot nem sikerült tisztán elkészítenem. - Oldékonyságára méréseim és számításaim alapján a 0.114-0.128 mol/l-es adatot tekintem a legreálisabbnak. - A koncentrációk meghatározásánál itt is komplexometriás ill. jodometriás uton jártam el.

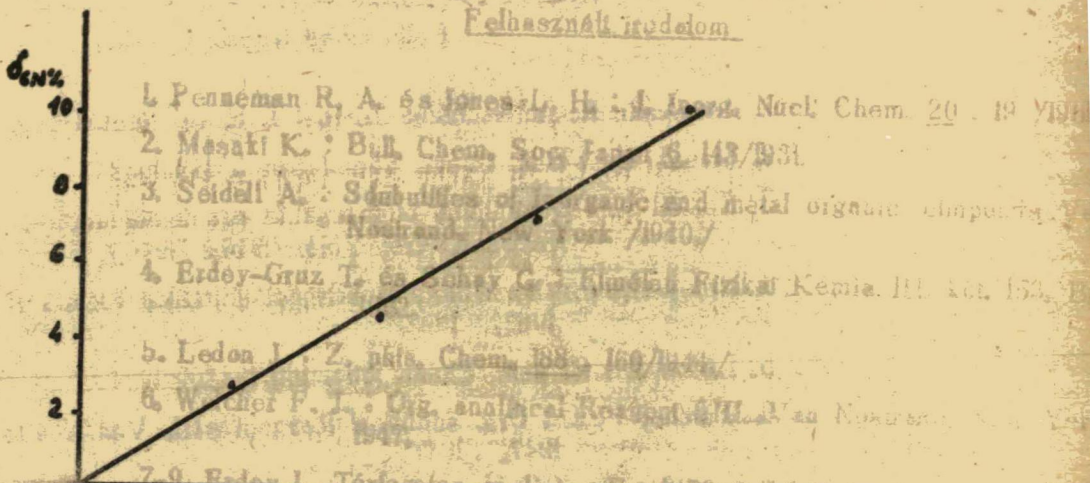


Felhasznált irodalom :

1. Penneman R. A. és Jones L. H. : J. Inorg. Nucl. Chem. 20 . 19 /1961/.
2. Masaki K. : Bull. Chem. Soc. Japan 6 143/1931.
3. Seidell A. : Solubilities of Inorganic and metal organic compounds Van Nostrand. New York /1940./
4. Erdey-Gruz T. és Schay G. : Elméleti Fizikai Kémia III. köt. 153. Bp. 1962.
5. Ledon J. : Z. phys. Chem. 188 , 160/1944./
6. Welcher F. J. : Org. analytical Reagents III. Van Nostrand. New York 1947.
- 7-9. Erdey L. Tértfogatos analízis. Bp. 1956.
8. Welcher F. J. : The Analytical Uses of EDTA. 241. o. Van Nostrand, New York 1957.
10. Masaki K. : Bull. Chem. Soc. Japan, 6 . 163 /1931/
11. Corbet A. S. : J. Chem. Soc. 3190. /1926/
12. Joannis. A.Q. : Compt. Rend. 93 272 /1881/ Idézi Corbet
13. Flengas S. N. : Trans. Faraday Soc. 69 /1955/
14. I. M. R. I. L. és Pack R. T. Inorg. Chem. 1 28. /1962/



Felhasznált irodalom



8. Wacker F. J.: Dis. analytical Chemistry, Van Nostrand, New York (1947)

9. Wacker F. J.: Dis. analytical Chemistry, Van Nostrand, New York (1947)

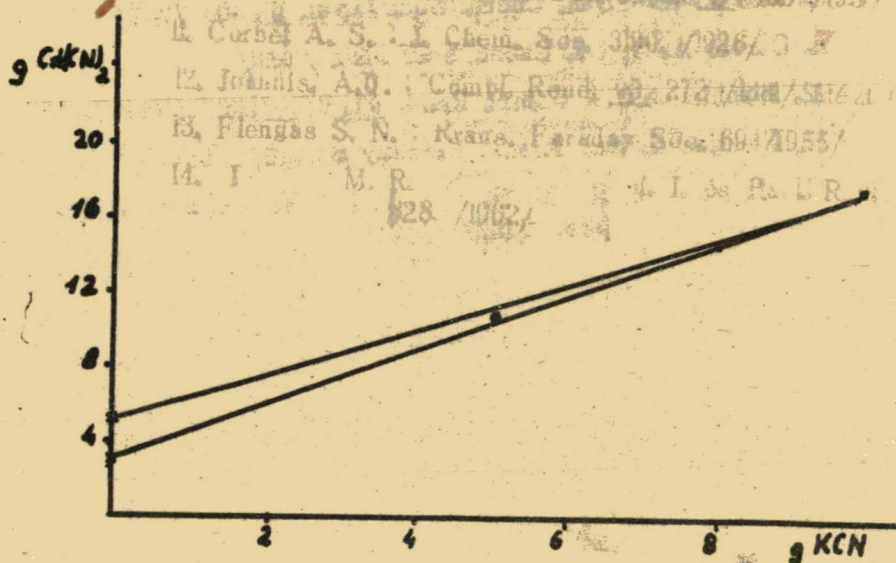
10. Masaki K.: Bull. Chem. Soc. Japan, 6, 143 (1931)

11. Corbett A. S.: J. Chem. Soc. 3142 (1926)

12. Johnson A. D.: Compl. Rend. 272 (1908)

13. Flengas S. N.: Trans. Faraday Soc. 69 (1955)

14. I. M. R. 128 (1902)



2. abra



## Az HMO-LCAO módszer vizsgálata

Török Miklós

V. éves vegyész

### B e v e z e t ́ s

Az Általános és Fizikai-kémiai Intézetben régóta foglalkoztak az aromás vegyületek abszorpciós spektrumának vizsgálatával. Kis Árpád és iskolája által végzett kísérleti munka mellett többen foglalkoztak a spektrum kvantummechanikai értelmezésével is. Régebben az elektrongáz - modell alkalmazásával /Gilde /1/, Bán /2/, Simon /3/ végeztek aromás szénhidrogénekre vonatkozó számításokat, majd az utóbbi években a félempirikus LCA-MO módszerrel igyekeztek a kísérleti adatokkal egyező eredményeket kapni./4/ Sem az elektrongáz, sem az LCAO-MO módszer nincs tekintettel az elektronok közötti elektrosztatikus erőkre, így a velük végzett számítások pontossága eleve korlátozott.

Olyan számításokat, melyek az elektron-elektron kölcsönhatást is figyelembe veszik, többatomos molekulákra vonatkozóan alig találunk az irodalomban. Ennek okát elsősorban abban kell keresnünk, hogy az elektron-elektron kölcsönhatás figyelembe vétele rendkívül bonyolulttá teszi a számításokat. Először Goeppert Mayer és Sklar /4/ végeztek az antiszimmetrizált molekulapálya módszer segítségével olyan számításokat nagyobb molekula- a benzol - esetében, mely az elektron-elektron kölcsönhatást is figyelembe veszi. Azóta is főleg kisebb molekulákra /pl. etilén, Hartman/5/ Crawford és Parr /6/ vonatkozó munkák jelentek meg.

Diploma feladatom Goeppert-Mayer és Sklar eljárásainak tanulmányozása és a részletszámítások felderítése volt abból a célból, hogy ennek alapján nagyobb molekulák vizsgálatára is alkalmassá váljon a módszer.

### A dolgozat rövid áttekintése

Az első részben az egyszerű LCAO-MO módszerrel molekulapályákat állítunk elő,



míg a Pauli elv figyelembevételével a molekulapályák szorzatából állítják az alap és az első gerjesztett állapot hullámfüggvényét. A szorzatfüggvények törét kirokáljuk, s a kapott új pályafüggvényeket spinfüggvényekkel kiegészítjük. Az így kapott függvényeket nevezzük spin-pályafüggvényeknek. Permutációs operátorok segítségével antiszimmetrikus lineáris kombinációkat képezünk, s a teljes Hamilton operátor figyelembevételével a szokásos módon számítjuk ki az energiát. Az energia kifejezése a fenti antiszimmetrikus függvényekkel benyomul, ennek egyszerűsítésével foglalkozunk a harmadik,

negyedik és ötödik fejezetben. A hatodik fejezetben az energia kifejezésében előforduló integrálok kiszámításának módjait vizsgáljuk meg, majd a hetedik fejezetben a módszer más molekulákra való alkalmazásának perspektíváit vizsgáljuk meg.

Az egyeztetés a következőképpen történik: az elektronok kölcsönhatását a molekulapályák segítségével közelítjük meg. A molekulapályák számítását az elektronok kölcsönhatásának segítségével végezzük. A molekulapályák számítását az elektronok kölcsönhatásának segítségével végezzük.

$$H = \sum_i (T_i + V_i) + \sum_{i,j} V_{ij}$$

Az operátorok a következőképpen definiáltak:  $T_i$  az elektronok kinetikus energiájának operátora,  $V_i$  az elektronok potenciális energiájának operátora,  $V_{ij}$  az elektronok kölcsönhatásának operátora.

$$H = \sum_i (T_i + V_i) + \sum_{i,j} V_{ij}$$

Az operátorok a következőképpen definiáltak:  $T_i$  az elektronok kinetikus energiájának operátora,  $V_i$  az elektronok potenciális energiájának operátora,  $V_{ij}$  az elektronok kölcsönhatásának operátora.

A számítások a következőképpen történnek: az elektronok kölcsönhatásának operátora a molekulapályák segítségével közelítjük meg. A molekulapályák számítását az elektronok kölcsönhatásának segítségével végezzük.

A számítások a következőképpen történnek: az elektronok kölcsönhatásának operátora a molekulapályák segítségével közelítjük meg. A molekulapályák számítását az elektronok kölcsönhatásának segítségével végezzük.



Az atomi függvényeket  $\varphi_i$ -vel jelöltük, az  $i$  index a függvény centrumára utal. Az általunk használt atomi függvények valóságosak. A csoportelmélet segítségével kapott függvényeket az illető irreducibilis előállítás betűjelének megfelelő kisbetűvel jelöltük. Elfajult állapotokban még megkülönböztetésül felső indexet is használtunk. Az eredményeket az  $L_2$  táblázat tartalmazza.

$\Gamma_{irr}$	$l$	$E_l$	bázisfüggvények
$A_{2u}$	0	$\frac{\alpha + 2\beta}{1 + 2S}$	$a_{2u} = \frac{1}{\sqrt{6(1+2S)}} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$
$E_{1g}$	$\pm 1$	$\frac{\alpha + \beta}{1 + S}$	$e_{1g}^+ = \frac{1}{\sqrt{12(1+S)}} (2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6)$ $e_{1g}^- = \frac{1}{\sqrt{4(1+S)}} (-\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 + \varphi_6)$
$E_{2u}$	$\pm 2$	$\frac{\alpha - \beta}{1 - S}$	$e_{2u}^+ = \frac{1}{\sqrt{4(1-S)}} (\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6)$ $e_{2u}^- = \frac{1}{\sqrt{12(1-S)}} (2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6)$
$B_{2g}$	3	$\frac{\alpha - 2\beta}{1 - 2S}$	$b_{2g} = \frac{1}{\sqrt{6(1-2S)}} (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$

$L_2$  táblázat

Első közelítésben a nem szomszédos atomi függvények átfedéseit elhanyagoltuk.

A táblázatban feltüntetett energiát az

$$E_l = \frac{\int \rho_{12}^*(v) H(v) \rho_{12}(v) dv}{\int \rho_{12}^*(v) \rho_{12}(v) dv} \quad / 1.3/$$

kifejezés alapján számoltuk, ahol

$\rho_{12}(v)$  az általunk kapott molekulapályák

$H(v)$  az [1.2]-ben definiált operátor. A nem szomszédos kélcentrumu

integrálokat szintén elhanyagoltuk, s az

$$\int \varphi_i(v) H(v) \varphi_i(v) dv = \alpha \quad / 1.4/$$



$$\int \varphi_i(\nu) H(\nu) \varphi_{i+1}(\nu) d\nu = \beta$$

/ 1. 5/

$$\int \varphi_i(\nu) \varphi_{i+1}(\nu) d\nu = S$$

/ 1. 6/

jelöléseket használtuk.

Összehasonlítva az 1. táblázatban adotti függvényeket a Goepfert/Mayer és Sklar által megadott függvényekkel<sup>2</sup>, észrevehető, hogy az  $E_{1g}$  és az  $E_{2u}$  reprezentációkban a szerzők e bázisfüggvények lineáris kombinációját használják. Az összehasonlítást a 2. táblázat tartalmazza.

$\Gamma$	összefüggések
$A_{2u}$	$\phi_0 = a_{2u}$
$B_{1g}$	$\phi_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}} (e'_{1g} + i e'_{1g})$
$B_{2u}$	$\phi_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}} (e'_{2u} \pm i e'_{2u})$
$B_{1g}$	$\phi_3 = b_{3g}$

2. táblázat

A Goepfert-Mayer és Sklar által megadott függvények tömören a

$$\phi_l = \frac{1}{\sqrt{6\sigma_l}} \sum_{k=0}^l \omega^{lk} \varphi_{k+1}(\nu)$$

/ 1. 7/

alakba foglalhatók össze, ahol

$$\omega = e^{\frac{2\pi i}{6}}$$

/ 1. 8/

és

$$\sigma_l = 1 + 2S_1 \operatorname{Re} \omega^l + 2S_2 \operatorname{Re} \omega^{2l} + (-1)^l S_3$$

/ 1. 9/

továbbá :

$$S_k = \int \varphi_k^*(\nu) \varphi_{k+1}(\nu) d\nu$$

/ 1. 10/

<sup>2</sup> Az említett szerzők az atomi függvények jelölésére a római számokat használták, illetve általában a  $K$  betűt.

Az itt alkalmazott jelöléssel a  $V = \varphi_1$ ,  $I\varphi, II = \varphi_3$  stb. általában  $K = \varphi_{K+1}$  összefüggésben állanak.



Az / 1.3/ alapján számolt  $\epsilon_l$  ekkor az

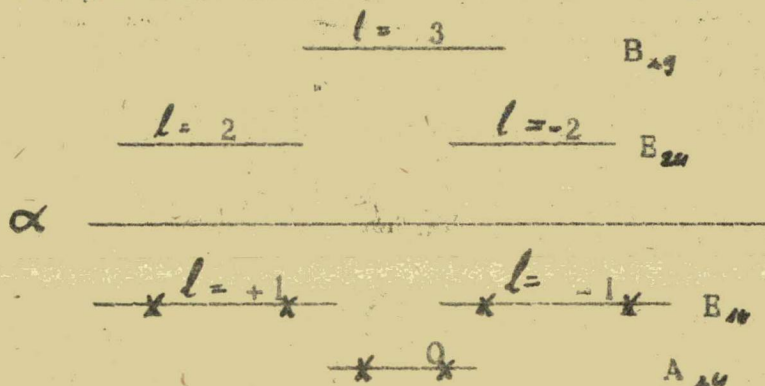
$$\epsilon_l = \frac{1}{\sigma_l} \{ H_{11} + 2 \operatorname{Re} \omega^* H_{12} + 2 \operatorname{Re} \omega^2 H_{13} + (-1)^l H_{14} \} \quad / 1.11/$$

alakba írható, ahol

$$H_{ik} = \int \varphi_{ik}^*(v) H(v) \varphi_{ik}(v) dv \quad / 1.12/$$

Tekintettel / 1.7/ tömör, jól közelíthető voltára, további számításainkhoz a molekulapályákat ebben az alakban használjuk fel. Megjegyezzük még, hogy az / 1.7/ / 1.9/ és / 1.11/ formulák teljesen egzaktak, a  $\sigma_l$  és  $\epsilon_l$  kifejezésében nem hagyagoltunk el egyetlen tagot sem.

A  $H_{12} = \beta$  integrál értéke negatív, / 1.11/ -ben elhanyagolva  $H_{13} = 1$  és  $H_{14} = 1$  olvasható, hogy az energia értéke ebben a közelítésben növekvő  $l$ -vel növekszik. E közelítés termsémája található az 1. ábrában.



1. ábra

Az / 1.1/ operátor közelítő sajátfüggvénye / 1.7/ alatti függvények szorzata. Ha nem teszünk különbséget az elektronok koordinátáinak permutációjával egymásból nyerhető függvények között, az alapállapot függvénye nem degenerált, de az első gerjesztett állapot - ebben a közelítésben - négyszer degenerált. A Pauli elv - régebbi formájának - figyelembevételével az alapállapot hullámfüggvénye:

$$\psi_0 = \phi_0(1) \phi_0(2) \phi_0(3) \phi_0(4) \phi_0(5) \phi_0(6) \quad / 1.13/$$

Az első gerjesztett állapot hullámfüggvényei:

$$\psi_1 = \phi_0(1) \phi_0(2) \phi_0(3) \phi_1(4) \phi_0(5) \phi_0(6)$$

$$\psi_2 = \phi_0(1) \phi_0(2) \phi_1(3) \phi_0(4) \phi_0(5) \phi_0(6)$$

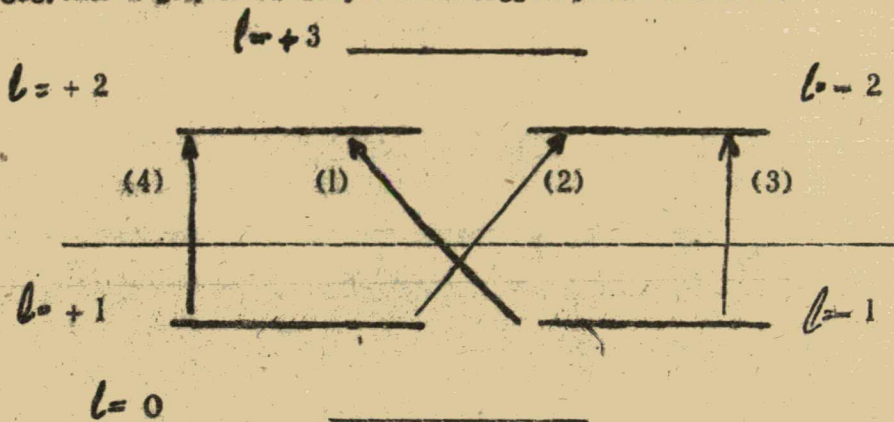
$$\psi_3 = \phi_0(1) \phi_1(2) \phi_0(3) \phi_0(4) \phi_0(5) \phi_0(6)$$

$$\psi_4 = \phi_0(1) \phi_0(2) \phi_0(3) \phi_1(4) \phi_0(5) \phi_0(6)$$

/ 1.14/



Az átmenetek sémáját a 2. ábra tartalmazza. Az egyes átmenetek számozása megegyezik a gerjesztett állapot hullámfüggvényének indexével.



2. ábra

Az / 1. 7 / alatt definiált függvényekre fennáll :

$$\Phi_l^*(v) = \Phi_{-l}(v); \quad l = \pm 1, \pm 2$$

/ 1. 15/

Ezt felhasználva / 1. 14/-ből következik.

$$\psi_0^* = \psi_0; \quad \psi_1^* = \psi_2; \quad \psi_3^* = \psi_4$$

/ 1. 16/

A teljes energia operátorát / 1. 1/-ből úgy kapjuk meg, hogy kiegészítjük azt az elektron-elektron kölcsönhatást kifejező tagokkal. A további feladatunkat két féleképpen fogalmazhatjuk :

1. Az / 1. 1/ operátort kiegészítjük az elektronok kölcsönhatását figyelembevevő potenciális energiataggal, s e tagot perturbációnak tekintve kiszámítjuk az energia-korrekción első tagját.
  2. Az / 1. 14/ és 1. 15/ függvényeket egy euklidesi tér bázisainak tekintjük, s variációszámítást végzünk e térben a teljes Hamiltonoperátorral.
- Mindkét esetben ugyanarra az eredményre jutunk.

Célszerű a számítások könnyebb elvégzése érdekében a csoportelméletet alkalmazni. Feltéve ugyanis, hogy az elektron-elektron kölcsönhatást kifejező perturbáció tag nem változtatja meg a szimmetriaviszonyokat, az / 1. 14/ függvények véletlen degenerációja megszűnik, a normális degenerációt viszont nem bontja fel a perturbáció.

A variációszámítás szellemében a fentieket úgy fogalmazhatjuk, hogy / 1. 13/ és / 1. 14/ függvények terét kiredukálva az irreducibilis előállítások dimenziószáma fogja meghatározni a degenerációt.



A szorzatfüggvények terének kiredukálásához meg kell vizsgálnunk az indukált operációk hatását a szorzatfüggvényekre. Az indukált operációk hatása definíció szerint<sup>x</sup>:

$$P(g) \phi_l(v) = \phi_l(g^{-1}v) \quad / 1. 17/$$

és

$$\begin{aligned} P(g) \phi_l(v_1) \phi_k(v_2) \phi_l(v_3) \dots &= \\ &= (P(g) \phi_l(v_1)) (P(g) \phi_k(v_2)) (P(g) \phi_l(v_3)) \dots \\ &= \phi_l(g^{-1}v_1) \phi_k(g^{-1}v_2) \phi_l(g^{-1}v_3) \dots \quad / 1. 18/ \end{aligned}$$

A további eredmények érthetősége kedvéért célszerű összefoglalni a csoport szimmetriaoperációinak jelöléseit:

E = identikus operáció      i = inverzió

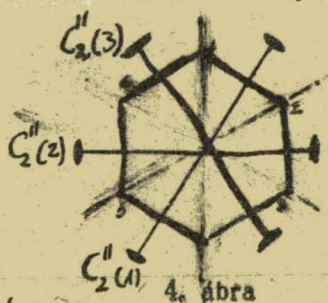
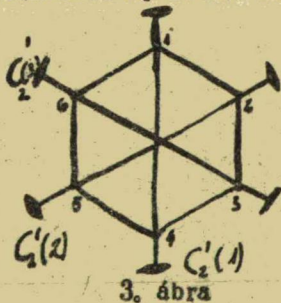
$C_6^+$  = hexagor a benzol síkjára merőlegesen, pozitív irányban

$C_2'$ ,  $C_2''$  digitek a benzol síkjában

Fennáll, hogy

$$C_3^+ = C_6^{+2}; C_2 = C_6^{+3}; C_3^- = C_6^{+4}; C_6^- = C_6^{+5} \quad / 1. 19/$$

A szimmetriaoperációk helyzetét a 3. és 4. ábráról olvashatjuk le.



Az indukált operációk hatását a  $\phi_l(v)$  függvényekre a következőképpen állapítjuk meg:

A  $\phi_l(v)$  függvények elemei valamely irreducibilis előállítás alterének, tehát az indukált operációk nem vezetnek ki ezen alterekből. Ismerjük az indukált operációk irreducibilis előállításait ezen alterekben, továbbá a  $\phi_l$  függvények és a bázisfüggvények összefüggését. /2. táblázat/ Azt kell tehát megvizsgálni, hogy az irreducibilis előállítások mátrixai hogyan hatnak a  $\phi_l$  vektorokra.



Az eredmények röviden a következő módon foglalhatók össze :

$$P_{(g)}\phi_l = \begin{cases} = \omega^R \phi_l, & \text{ha } g = C_6^{+K}, \text{ vagy } i C_6^{+K} \\ = \omega^R \phi_l^*, & \text{ha } g = C_2' \text{ ill. } C_2'', i C_2', i C_2'' / L_{20}/ \end{cases}$$

Ahol  $\omega = \exp(2\pi i/6)$  és R az illető operációra és a függvényekre jellemző egész szám. R értékeit a 3. táblázatban foglaltuk össze.

A  $\phi_k$  függvények definíciója, / 116/ és 120/ alapján következik, hogy az indukált operációk hatása

$\Gamma$		$E_2$	$C_2$	$C_3^+$	$C_3^-$	$C_6^+$	$C_6^-$	$i E$	$i C_2$	$i C_3^+$	$i C_3^-$	$i C_6^+$	$i C_6^-$
$A_{2u}$	$\phi_0 \rightarrow \omega^R \phi_0$	0	0	0	0	0	b	3	3	3	3	3	3
$E_{1g}$	$\phi_{+1} \rightarrow \omega^R \phi_{+1}$	0	3	4	2	5	1	0	3	4	2	5	1
$E_{1g}$	$\phi_{-1} \rightarrow \omega^R \phi_{-1}$	0	3	2	4	1	5	0	3	2	4	1	5
$E_{2u}$	$\phi_{+2} \rightarrow \omega^R \phi_{+2}$	0	0	4	4	2	3	3	5	1	1	5	3
$E_{2u}$	$\phi_{-2} \rightarrow \omega^R \phi_{-2}$	0	0	4	2	2	4	3	3	1	5	5	1

$\Gamma$		$C_2'(1)$	$C_2'(2)$	$C_2'(3)$	$C_2''(1)$	$C_2''(2)$	$C_2''(3)$	$i C_2'(1)$	$i C_2'(2)$	$i C_2'(3)$	$i C_2''(1)$	$i C_2''(2)$	$i C_2''(3)$
$A_{2u}$	$\phi_0 \rightarrow \omega^R \phi_0$	3	3	3	3	3	3	0	0	0	0	0	0
$E_{1g}$	$\phi_{+1} \rightarrow \omega^R \phi_{+1}$	3	5	1	4	0	2	3	5	1	4	0	2
$E_{1g}$	$\phi_{-1} \rightarrow \omega^R \phi_{-1}$	3	1	5	2	0	4	3	1	5	2	0	4
$E_{2u}$	$\phi_{+2} \rightarrow \omega^R \phi_{+2}$	3	1	5	1	3	1	0	4	2	2	0	4
$E_{2u}$	$\phi_{-2} \rightarrow \omega^R \phi_{-2}$	3	5	1	5	3	5	0	2	4	4	0	2

3. táblázat



$$P(g)\psi_k = \begin{cases} = \omega^k \psi_k & \text{ha } g = C_6^{+K} \text{ vagy } iC_6^{+K} \quad (k=0,1,\dots,5) \\ = \omega^k \psi_k^* & \text{ha } g = C_2, C_2', iC_2, iC_2' \end{cases} \quad /L21/$$

formulákkal írható le.  $\langle R^* \psi_k |$ -lől és a  $P(g)$  operációtól függő egész szám. /L16/ és /L21/ alapján a  $\psi_k$  függvények tere három,  $P(g)$  -kel szemben invariáns alterre esik szét:

$$R = R_0 \oplus R_1 \oplus R_2 \quad /L21/$$

ahol  $R = \{\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_5\}$ ,  $R_0 = \{\psi_0\}$ ,  $R_1 = \{\psi_1, \psi_2\}$  és  $R_2 = \{\psi_3, \psi_4\}$ . és

Megállapítva az indukált operációk nyomrendszerét, észrevehető, hogy  $R_0$  tér azonos az  $A_{1g}$ ,  $R_1$  az  $E_{1u}$  irreducibilis előállítások alterével. Tekintve, hogy  $\psi_3$  és  $\psi_4$  ortonormálfüggvény, tekinthetők az  $E_{1u}$  bázisainak, de ez a bázis nem lesz azonos a szokásos módon csoportelméletileg előállítható bázisfüggvényekkel.

Az  $R_1$  altérben még el kell végeznünk a kiredukálást. Az eredményeket a 4. táblázat foglalja össze. Az új bázisfüggvényeket  $\Psi$  -vel jelöltük.

$\Gamma$	bázisfüggvény
$A_{1g}$	$\Psi_0 = \psi_0$
$B_{1u}$	$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2)$
$B_{2u}$	$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2)$
$E_{1u}$	$\Psi_3 = \psi_3$ ; $\Psi_4 = \psi_4$

4. táblázat

A továbbiakban a  $\Psi_k$  függvényeket pályafüggvényeknek nevezzük.



## 2. A teljes függvények

Az elektronokat a pályafüggvényen kívül a spin is jellemzi. A rendszer állapotát leíró hullámfüggvényeknek számot kell adnia az elektron spinjének állapotáról is.

A spinoperátorokról tudjuk, hogy kétsorosozlopos önadjungált mátrixokkal reprezentálhatók. A  $z$  komponens operátorának sajátvektorait választva bázisul, kétdimenziós euklidesi teret kapunk. Azonban - eltekintve attól, hogy a bázisvektorok ortogonálisak, - a bázisvektorokkal szemben semmilyen különösebb kikötés nincs. Tekintve, hogy adott dimenziószám esetén bármely euklidési tér alkalmas a további számolásra, választhatunk az elektron spinállapotának reprezentálására bármely olyan kétdimenziós euklidési teret, melynek elemei integrálható függvények. Jelenlegi vizsgálataink szempontjából közömbös, hogy milyen operátorok találhatók a fenti függvények terében a spinoperátorok reprezentálására.

Fenti előkészítés után : használjunk az elektron spinállapotának jellemzésére olyan, az  $\langle a, b \rangle$  intervallumon négyzetesen integrálható függvényeket, melyek

a/ változóját  $S_z$  -vel jelöljük / $i$  az elektronra utal/

b/ két dimenziós euklidesi teret alkotnak, melyben a skalár szorzatot a teljes  $\langle a, b \rangle$  intervallumon vett integrál definiálja.

c/ A bázisfüggvények az  $S_z$  hermitikus operátor normált sajátfüggvényei. /Következik, hogy ortogonálisak/.

A bázisfüggvények jelölésére az  $\alpha(S_z)$ ,  $\beta(S_z)$  jelölést használjuk.

$$S_z \alpha = \frac{\hbar}{2} \alpha, \quad S_z \beta = -\frac{\hbar}{2} \beta \text{ értelmezéssel.}$$

Az elektron állapotát leíró függvények független változóit tehát ki kell egészítenünk a "spinváltozóval". A továbbiakban az integrálásnál a  $d\tau$  alatt az integrál alatt álló függvények összes változóira /beleértve fenti értelmezésben a spin terét is/ való integrálást értünk.

Készítsük el a hat elektron /összes/ változónak  $T$  terét. Ez a tér az elektronok helykoordinátáinak 18 dimenziós  $R$  és spinváltozóinak 6 dimenziós  $S$  terének direkt összege. Lássuk el a bázisvektorokat olyan indexszeléssel, hogy egy elektron összes koordinátái azonos indexűek legyenek.



„L'union fait la force“ . . . L'union des républicains est la condition

*[Faint, mirrored text from the reverse side of the page, likely bleed-through.]*

es indexen permutiert. Nach der Eingabe der Daten wird die

Nein, denn die ...

$$F_1(X_1, Y_1, Z_1), F_2(X_2, Y_2, Z_2), \dots, F_n(X_n, Y_n, Z_n), S_1, S_2, \dots, S_n$$

Beszerevették, hogy a /L.13/ és /L. 14/ függvények az R fölött vannak értel-

...azt az a kőből a jó drága Román jégosz...  
...melyet az...

/1. 13/ és /1. 14/ függvényekből változóik indexének cseréivel előállíthatunk.

Bizonyítjuk továbbá az  $S$  tér felett az  $\alpha(s), \beta(s)$  függvények szor-

zamból előállítható  $\mathcal{O}$  teret. Az  $\mathcal{R}$  és  $\mathcal{O}$  teret direkt szorzatai ortonor-

másként definiálható, képeznek egy  $T$  fölött definiált  $\Theta$  tér számára. A

A  $\odot$  térben integrálással értelmezhetünk egy skalárszorzatot. Elemi a

továbbiakban spin pályafüggvényeknek nevezzük.

Ezen előkészítés után leírhatunk olyan mozgásokat, melyek az elektronok spin

állapotáról is számot adnak.

...szintén az azonos pályahűtővel jellemzett részecskék spinje

[illegible]

11/12/13 11/13/13

[illegible]

1945. évi évkönyv

sz. helyen 12 sz. lrtunk. Gerjesz-

„Azt szeretném megemlíteni, hogy az elmúlt időszakban a magyar gazdaságban számos pozitív változás történt, amelyek hozzájárultak a gazdasági növekedéshez és a munkahelyteremtéshez. Az államháztartáshoz vezető hiány csökkent, a költségvetés egyensúlyba került, ami pozitív jel a gazdasági stabilitás szempontjából. Emellett a vállalkozások helyzete is javult, a finanszírozási feltételek enyhültek, ami segít a gazdasági tevékenység fellendítésében. Az állam szerepe a gazdaságban továbbra is fontos, de a cél az, hogy a gazdasági szabadság és a versenyképesség erősödjön. A kormányzat célja, hogy a gazdasági növekedés mellett a társadalmi igazságtételt is megőrizze, és a munkaadók és munkavállalók közötti egyensúlyt biztosítsa. A gazdasági szabadság és a versenyképesség erősítése mellett a társadalmi igazságtétel megőrzése is fontos, és a munkaadók és munkavállalók közötti egyensúly biztosítása is cél. A gazdasági szabadság és a versenyképesség erősítése mellett a társadalmi igazságtétel megőrzése is fontos, és a munkaadók és munkavállalók közötti egyensúly biztosítása is cél.

...melyek önmaguknak konszolidációsukra megy át:

hat különbözö energiát kapunk.

$$\chi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4) [\alpha(5)\beta(6) - \beta(5)\alpha(6)] \quad 1 \ 2 \ 2 \ 1$$

$$\chi_{61} = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4) [\alpha(5)\beta(6) + \alpha(6)\beta(5)]$$

$$X_{t+2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1) \beta(2) \alpha(3) \beta(4) \alpha(5) \alpha(6)$$

$$\chi_{t3} = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1) \beta(2) \alpha(3) \beta(4) \beta(5) \beta(6)$$

A  $\chi_s$  az 5 és 6 indexek cseréjekor előjelet vált, míg a  $\chi_{tk}$  függvények nem.

A Pauli elv pontosabb /Dirac féle/ megfogalmazása úgy hangzik, hogy a "feles spinnel rendelkező azonos részecskék, /elektronok, protonok, stb./ állapotfüggvényei



antiszimmetrikusak. . . Jíven függvények előállítására célból :

Értelmezzük a  $T$  tér fölött olyan operátorokat, melyek a  $T$  vektorainak az indexek permutációját, mégpedig úgy, hogy az eredetileg azonos indexű komponensek permutáció hatására is azonos indexűek maradnak. /Az azonos indexű tagok együtt permutálódnak/. Az így értelmezett  $P_i$  operációk  $\Pi$  halmaza csoportot alkot.

A  $\Pi$  csoport ebből operációkat indukálnak a  $\Theta$  térben. Ezen operációk unitáerek. Jelöljük az indukált operációkat ugyancsak  $P_i$  -vel.

Jelöljük a  $P_i$  operációkat olyan sorrend szerint, hogy  $i$  index páros, vagy páratlan legyen, a szerint, hogy a permutáció által létrehozott inverziók száma páros vagy páratlan. Közzük el a permutációs operátorok segítségével a következő spin-pálya függvényeké :

$$\Psi_{K\sigma} = \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum_{\pi} (-1)^{\pi} \Psi_{\pi} \chi_{\sigma} \quad / 2.3 /$$

Ahol  $\Psi_K$  a  $K$  kvantumszámú állapotok valamelyike  $\chi_{\sigma}$  pedig  $K=0$  esetben / 2.1 /  $K=1$  234 esetben pedig a / 2.2 / függvények valamelyike. Így alapállapotban egy, gerjesztett állapotban pedig 15 függvény írja le a rendszert. A gerjesztett állapotok közül azonban a  $K=3$  és  $K=4$  függvények ugyanazon energiahoz tartoznak, és a spin-pálya kölcsönhatás elhanyagolásával a / 2.2b / spinfüggvényekből képezett / 2.3 / függvények energiát is meggyoznek. A / 2.2a / tehát egy azingulet, a / 2.2b / spinfüggvények egy triplet állapotba tartoznak, így gerjesztett állapotban hat különböző energiát kapunk.



### 3. Az elektron-elektron kölcsönhatás kifejezése molekulapályák

#### Integrálokkal

Az energia teljes operátora a

$$H = H^0 + \sum_{\nu=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 \frac{e^2}{r_{\nu\mu}}$$

alakba írható, ahol  $H^0$  az / 1. / alatt definiált operátor. A / 2.3. /-ben definiált

$\Psi_{K\sigma}$  függvények ugyanazon irreducibilis előállításához tartoznak, mint a megfelelő  $\Psi_K$  függvények. Tekintve, hogy az 1. fejezet eredményei szerint a

$\Psi_K$  -k közt véletlen degeneráció nem fordul elő, így az energiát a perturbációszámítás szerint is, és a variációszámítás szerint is a következő kifejezést szolgáltatja.\*

$$E_{K\sigma} = \int \Psi_{K\sigma}^* H \Psi_{K\sigma} d\tau$$

/ 3.2 /

/A  $\Psi_{K\sigma}$  függvények ortonormáltak./

Konkrét esetekben az energiát alapállapotban  $E_0$  -al, gerjesztett állapotban pedig  $E_\sigma$  -val jelöljük, ahol  $\sigma$  a megfelelő spinfüggvény indexe,  $\Gamma$  pedig azon irreducibilis előállítás jele, melyhez a pályafüggvény tartozik.

$E_{K\sigma}$  kiszámítása céljából helyettesítsük be  $\Psi_{K\sigma}$  kifejezését / 2.3. /-ből :

$$E_{K\sigma} = \frac{1}{6!} \int \left( \sum_{P \in \Gamma} (-1)^P P_i \Psi_K \chi_\sigma \right)^* H \left( \sum_{P \in \Gamma} (-1)^P P_j \Psi_K \chi_\sigma \right) d\tau$$

/ 3.3 /

Az egyes tagok kitérésével az integrál tagokra esik szét, azonban így kissé nehezen jutunk célhoz, u. i. az összegtel alatt 6! tag áll, az integrál beszorzás után  $(6!)^2 \approx 5!0^5$  tagra esik szét. E helyett fontoljuk meg a következőket :

a/ A  $P_i$  operátorok uniterek. Unitér operátorokra fennáll az

$$\int (U f(\tau))^* g(\tau) d\tau = \int f^*(\tau) (U^* g(\tau)) d\tau$$

/ 3.4 /

összetartozás

b/ A  $P_i$  operátorok csoportot alkotnak. Így

$$P_i \in \Gamma \implies P_i^{-1} \in \Gamma$$

/ 3.5 /

továbbá bármely  $f \in \Theta$  függvény esetén :

x Csak a fenti feltételek mellett, azaz, ha véletlen degeneráció nem lép fel.



$$(-1)^{P_i} \sum_{P_j \in \Pi} (-1)^{P_j} P_j = \sum_{P_j \in \Pi} (-1)^{P_j} P_j \quad / 3.6/$$

c/  $H$  felcserélhető bármely  $P_i$  -val

Az első összegben  $P_i \in \Pi$  helyett egyszerűen 1-re összegezzük.

$i = 1$ -től  $i = 61$ -ig összegezve  $P_i$  befutja a csoportot,  $J_i$  -vel jelölve

az identikus operációt /függetlenül 1 értékétől/, természetesen bármely  $P$  -re :

$$P_i = J_i P_i$$

Felhasználva /3.3/-ban :

$$\begin{aligned} E_{K,\sigma} &= \frac{1}{6!} \sum_i \int ( (-1)^{P_i} \Psi_K \chi_\sigma )^* H \left( \sum_{P_j \in \Pi} (-1)^{P_j} P_j \Psi_K \chi_\sigma \right) d\tau = \\ &= \frac{1}{6!} \sum_i \int ( J_i \Psi_K \chi_\sigma )^* H \left( \sum_{P_j \in \Pi} (-1)^{P_j} P_j \Psi_K \chi_\sigma \right) d\tau = \\ &= \int \Psi_K^* \chi_\sigma^* H \left( \sum_{P_j \in \Pi} (-1)^{P_j} P_j \Psi_K \chi_\sigma \right) d\tau \end{aligned}$$

/3.7/

A kiszámítandó integrálok száma tovább csökkenthető a következő megfontolások alapján.

/3.1/-ben felhasználva /1/ és /1.2/-t

$$H = \sum_v H(v) + \sum_{\nu=1}^6 \sum_{\lambda > \nu} \frac{e^2}{r_{\nu\lambda}} \quad /3.8/$$

Ezt /3.7/-be helyettesítve a kiszámítandó integrálok két típusba sorolhatók :

$$E_{K,\sigma}^v = \int \Psi_K^* \chi_\sigma^* H(v) \left( \sum_{P_j \in \Pi} (-1)^{P_j} P_j \Psi_K \chi_\sigma \right) d\tau \quad /3.9/$$

és

$$\eta_{K,\sigma}^{\nu\lambda} = \int \Psi_K^* \chi_\sigma^* \frac{e^2}{r_{\nu\lambda}} \left( \sum_{P_j \in \Pi} (-1)^{P_j} P_j \Psi_K \chi_\sigma \right) d\tau \quad /3.10/$$

Igy

$$E_{K,\sigma} = \sum_v E_{K,\sigma}^v + \sum_{\nu=1}^6 \sum_{\lambda > \nu} \eta_{K,\sigma}^{\nu\lambda} \quad /3.11/$$



Kiírva  $\epsilon_{k\sigma}^v$  kifejezésének egyes tagjait és elvégezve az integrálást, azt kapjuk, hogy a  $P_i = J$  esettől eltekintve az összes többi integrál értéke záró. Ennek igazolására tekintsünk egy olyan esetet, melyben  $P_i \neq J$

A  $H$  csak a  $v$ -edik elektron koordinátáira hat, így az integrál szorzatokra bontható. A szorzótényezők közt szerepelni fog olyan integrál is, mely alatt álló molekulapályák, vagy spinfüggvények nem azonosak. Tekintve a spinfüggvények és a molekulapályák ortogonális voltát, ezen integrálok értéke zéró, s így az egész szorzat értéke is az.

Ha  $P_i = J$  a szorzat egyes tényezői:

$$\int \phi_i^*(v) \phi_i(v) \phi_i(v) \phi_i(v) d\tau_v \quad /3.12/$$

típusúak, kivéve a  $v$ -edik elektron koordinátái szerinti integrál, mely a  $H(v)$  operátort is tartalmazza. A /3.12/ értéke: A  $v$  index szerinti integrál viszont:

$$\int \phi_i^*(v) H(v) \phi_i(v) d\tau_v = \epsilon_i \quad /3.12/$$

Tehát az  $\epsilon_{k,\sigma}^v$  integrál értéke megegyezik azon elektron molekulapályájának megfelelő  $\epsilon_i$  energiával, melyre a  $H(v)$  operátor hat. Az integrál értéke független a  $\sigma$  reprezentációs indextől, s a /3.2/ energiakifejezés

$H^0$ -tól származó tagjainak értéke megegyezik a  $\Psi_{k,\sigma}$  függvényt felépítő molekulapályák /1. II/-ben definiált  $\epsilon_i$  energiáinak összegével.

Az  $\eta_{k,\sigma}^v$  integrálok kiszámítása visszavezethető olyan integrálok kiszámítására, melyben az operátorok előtt álló és az operátorok után álló kifejezés is szorzatfüggvény. Egy ilyen integrál kiszámításához fogunk néhány utmutatást és speciális esetben néhány szabályt megadni.

Tekintsük a következő kifejezést:

$$\eta_{k,k',\sigma,\sigma'}^v = \int \psi_k^* \chi_{\sigma'}^* \frac{e^2}{r_{v,k}} \sum_{P_i \in \Pi} H^0 P_i \psi_{k'} \chi_{\sigma} / d\tau \quad /3.13/$$

ahol  $\psi_{k'}$ ,  $\chi_{k'}$  az /1.7/ definiált függvények valamelyike, és  $\chi_{\sigma}$  egyszerű szorzatspinfüggvény.



/ 3.14/

A továbbiakban a /3.14/-ben az összegjel alatt álló integrál eltűnésének kritériumait vizsgáljuk.

Az  $\frac{e^2}{r_{\mu\mu}}$  operátor két elektron helykoordinátái közti létesít kapcsolatot. A fenti integrál integrálok szorzataiként írható fel. A spin szerinti integrál teljesen szeparálható, azaz :

$$\int \psi_k^* \chi_\sigma^* \frac{e^2}{r_{\mu\mu}} (P_i \psi_{k'}) \chi_{\sigma'} d\tau = \int \psi_k^* \frac{e^2}{r_{\mu\mu}} (P_i \psi_{k'}) dV \int \chi_\sigma^* \chi_{\sigma'} ds$$

/ 3.15/

ahol  $dV$  -be foglaltuk össze az összes helykoordináta  $ds$  -be az összes spinváltozó szerinti integrálást.

Az elektronok helykoordinátái szerinti integrál, eltekintve a  $\gamma$  és  $\mu$  indexű koordinátáktól, szintén teljesen szeparálható. A spinfüggvények és a molekulapályák ortogonalitásának felhasználásával a /3.14/ tagjainak nagy része eltűnik.

A nem zero tagok kiválasztásához speciális esetben néhány szabály adható meg.

$K=K', \sigma=\sigma'$  esetén minden olyan integrál eltűnik, melyekben az indexek cseréinek száma kevesebb, továbbá, amikor a permutációs operátor különböző spinfüggvények indexeit cseréli fel.

/3.14/-ben spinváltozók szerinti integrálva :

$$\eta_{k_1 k_1' \sigma_1 \sigma_1'} = \sum_{ij} (-1)^{i+j} \int \psi_k^* \frac{e^2}{r_{\mu\mu}} (P_i \psi_{k'}) (P_j \psi_{k'}) d\tau \quad /3.16/$$

ahol  $\psi_k$  a  $\psi_{k'}$  szorzatfüggvény azon molekulapályáinak szorzata, melyek indexe megegyezik a  $\chi_\sigma$  szorzatspinfüggvény  $\alpha(s_i)$  tényezőinek indexével, és  $\psi_{k'}$  -t a  $\psi_{k'}$  definiálja,  $P_i$  és  $P_j$  pedig harmadrendű permutációs operátorok.

A /3.16/ értéke nem zero :

1/ alapsorrend esetén. Ekkor az integrál előjele pozitív.

2/ Azon  $P_i$  permutációk esetében, melyek a  $\gamma$  -edik és  $\mu$  -edik indexeket cserélik fel. Ekkor az integrál előjele negatív. Ez utóbbi esetben a nem zero integrál



összeállítását úgy végezzük, hogy sorra vesszük az  $\frac{e^2}{r_{\nu\mu}}$  operátoreket. Ha  $\gamma$  és  $\mu$  indexek / 316/-nek megfelelő kifejezésben egy zárójelen belül előfordulnak, keletkezik az illető operátort tartalmazó, indexcserével kifejezett integrál, egyébként nem.

Igy a benzolmolekulá esetén a következő típusu molekulapálya integrálókhoz jutunk.

$$\begin{aligned} \gamma_{e,e'} &= \iint \phi_e^*(\nu) \phi_{e'}(\mu) \frac{e^2}{r_{\nu\mu}} \phi_e(\nu) \phi_{e'}(\mu) d\nu d\mu = \\ &= \iint \frac{e^2}{r_{\nu\mu}} |\phi_e(\nu)|^2 |\phi_{e'}(\mu)|^2 d\nu d\mu \end{aligned} \quad /317/$$

$$\delta_{e,e'} = \iint \phi_e^*(\nu) \phi_{e'}(\mu) \frac{e^2}{r_{\nu\mu}} \phi_e(\mu) \phi_{e'}(\nu) d\nu d\mu \quad /318/$$

A fenti integrálok fontos tulajdonságai:

$$\gamma_{e,e'} = \gamma_{e',e} - \gamma_{e,e'} = \gamma_{e'-e'} \quad /319/$$

és

$$\delta_{e,e'} = \delta_{e'-e'} \quad /320/$$

Gerjesztett állapotok energiájának vizsgálatánál előfordul a  $K = K', \sigma \neq \sigma'$  eset. Olyan esetben, amikor  $\chi_\sigma$  és  $\chi_{\sigma'}$  kifejezéseiben az  $\alpha$ -k száma nem egyezik meg, a spin szerinti integrálva minden esetben zérót nyerünk. Ha az  $\alpha$ -k száma megegyezik, ekkor következik, hogy a  $\beta$ -k száma is megegyezik, az olyan permutációkat tartalmazó integrálok nem tűnnek el a spinváltozók szerinti integrálásnál, melyekre

$$\chi_\sigma = P_i \chi_{\sigma'}$$

fennáll.

Spin szerinti integrálás után / 316/-hoz hasonló formulákra írhatók le az ilyen integrálok is, azzal a különbséggel, hogy a zárójelen kifejezésekben a molekulapályák indexei nem mind egyeznek meg a  $\psi^i$ -t felépítő molekulapályák indexével. Pontosabban: mindkét zárójelen szerepel olyan molekulapálya, melyek indexe az eredeti sorrendhez képest már fel van cserélve. A molekulapályák ortogonalitását felhasználva megállapíthatjuk, hogy az ilyen típusu integrálok értéke



csak olyan  $\frac{e^2}{r_{\mu\mu}}$  operátor esetén nem zéró, melyek indexe megegyezik a zárójeltes kifejezések közt kicserélt indexszel. Az eredeti sorrendhez képest végrehajtott cserék száma egy, tehát az integrál negatív előjellel szerepel az  $E_{K\sigma}$  kifejezésében.

$K \neq K'$  esetén a pályafüggvények ortogonalitását felhasználva lehetünk néhány, a pályafüggvénytől függetlenül megállapítást:

a/ Ha a  $\Psi_K$  és  $\Psi_{K'}$  csak egy molekulapályában különböznek, pályafüggvény szerinti integrálva eltűnik az integrál akkor, ha az  $\frac{e^2}{r_{\mu\mu}}$  operátor indexei megegyeznek a  $\Psi_K$ -ban és  $\Psi_{K'}$ -ben nem közös molekulapályák indexével.

b/ Ha  $\Psi_K$  és  $\Psi_{K'}$  két különböző molekulapályát tartalmaznak, csak azzal az operátorral képzett integrál nem tűnik el, melynek indexei megegyeznek a  $\Psi_K$ -ban és  $\Psi_{K'}$ -ben nem közös molekulapálya indexével. Legfeljebb két nem eltűnő tag lép fel: 1. alapsorrend esetén, 2. az előző integrál indexeinek egymásközötti permutációjával képzett tag.

c/ Az integrál értéke mindig zéró, ha kétinél több különböző ortogonális molekulapályát tartalmaz  $\Psi_K$  és  $\Psi_{K'}$ .

További tagok tűnnek el a pályaváltozók szerinti integrálásánál. A probléma további általános tárgyalása szükségosan részletes feltételek felállítását lenne szükséges a helyesebbnek tartjuk a fenti szabályok alkalmazása után minden esetben külön vizsgálni az  $\int \frac{e^2}{r_{\mu\mu}} \Psi_K \Psi_{K'} d\tau$  integrálok szétesését.

A  $K \neq K'$  esetben újabb molekulapályaintegrálok lépnek fel:

$$\xi = \iint \frac{e^2}{r_{\mu\mu}} \phi_1^2(\nu) \phi_2^2(\mu) d\tau_\nu d\tau_\mu$$

$$\eta = \iint \frac{e^2}{r_{\mu\mu}} \phi_1(\nu) \phi_2(\nu) \phi_1(\mu) \phi_2(\mu) d\tau_\nu d\tau_\mu$$

A fentiek illusztrálására tekintünk a következő példákat:

$K = \sigma, K' = \sigma, \sigma = \sigma'$  Az alapállapot energiájának kifejezésében szerepel a következő integrál:

$\int \Psi \frac{e^2}{r_{\mu\mu}} \Psi d\tau$  A  $\Psi$  a  $\sigma$  és  $\sigma'$  állapotok lineáris kombinációja. A  $\Psi$  kifejezésében szerepelnek a  $\phi_1$  és  $\phi_2$  molekulapályák. A  $\int \Psi \frac{e^2}{r_{\mu\mu}} \Psi d\tau$  integrálban a  $\phi_1^2$  és  $\phi_2^2$  tagok szerepelnek, amelyek az  $\xi$  integrálhoz tartoznak. A  $\phi_1 \phi_2$  tagok szerepelnek az  $\eta$  integrálban.



$$\eta_{0000}^{v,\mu} = \left[ \phi_0(1)\phi_0(2)\phi_0(3)\phi_0(4)\phi_0(5)\phi_0(6) \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4)\alpha(5)\beta(6) \right]^* \\ \times \frac{e^2}{T_{v\mu}} \sum_{P \in \bar{U}} (-1)^{i_P} \phi_0(1)\phi_0(2)\phi_0(3)\phi_0(4)\phi_0(5)\phi_0(6) \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4)\alpha(5)\beta(6) d\tau = \\ = \sum (-1)^{i_P} \int \phi_0(1)\phi_0(2)\phi_0(3)\phi_0(4)\phi_0(5)\phi_0(6) \times \\ \times \frac{e^2}{T_{v\mu}} (P \phi_0(1)\phi_0(2)\phi_0(3)\phi_0(4)\phi_0(5)\phi_0(6)) d\tau \quad /3.23/$$

Melyből alapsorrend esetén az  $\frac{e^2}{T_{v\mu}}$  operátorral

$$v = 1$$

$$\mu = 2$$

esetben  $\int_{00}$

$$v = 1, 2 \text{ és}$$

$$\mu = 3, 4, 5, 6$$

esetben  $\int_{01}$

$$v = 3, 4, 5 \text{ és}$$

$$\mu = 4, 5, 6, v < \mu$$

esetben  $\int_{11}$  integrál

kelelkezik.

A  $v$  és  $\mu$  index cseréje esetén az  $\frac{e^2}{T_{v\mu}}$  operátorral (1.3), (1.5),  
(2.4), (2.6) cserék  $\delta_{01}$  -t adnak,  
az (3.5), (4.6) cserék  $\delta_{11}$  -t adnak.

Más cserét rögrehajtva bármely  $\frac{e^2}{T_{v\mu}}$  operátorral tartalmazó integrál eltűnik.

$$\text{Igy } \sum_{v=1}^6 \sum_{\mu < v} \eta_{0,0,0,0}^{v,\mu} = \int_{00} + 8 \int_{01} + 6 \int_{11} - 4 \delta_{01} - 2 \delta_{11} \quad \varepsilon_{11}$$

A  $K = K', \sigma \neq \sigma'$  esetre jó példa az  $B_5$  állapot ener-  
giájának vizsgálatánál fellépő

$$\eta_{3,3,\sigma,\sigma'}^{v,\mu} = \left[ \phi_0(1)\phi_0(2)\phi_0(3)\phi_0(4)\phi_0(5)\phi_0(6) \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4)\alpha(5)\beta(6) \right]^* \\ \times \frac{e^2}{T_{v\mu}} \left[ \sum (-1)^{i_P} P \phi_0(1)\phi_0(2)\phi_0(3)\phi_0(4)\phi_0(5)\phi_0(6) \times \right. \\ \left. \times \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4)\alpha(5)\beta(6) \right] d\tau$$

integrál vizsgálata. Spinváltozók szerint integrálva az alapsorrend eltűnik, s csak az 5-6 cserét tartalmazó tagok nem lesznek zérók.

$$\text{Igy } \eta_{3,3,\sigma,\sigma'}^{v,\mu} = - \sum_i \sum_j (-1)^{i_{ij}} \int \phi_0(1)\phi_0(2)\phi_0(3)\phi_0(4)\phi_0(5)\phi_0(6) \times \\ \times \frac{e^2}{T_{v\mu}} [P \phi_0(1)\phi_0(3)\phi_0(5)] [P \phi_0(2)\phi_0(4)\phi_0(6)] d\tau$$



Az integrál az  $\frac{e^2}{T_{56}}$  esettől eltekintve mindig eltűnik.  $\frac{e^2}{T_{56}}$  esetén a /3.24/-ben  $P_i = P_j = J$  esetben nem tűnik el, s ekkor

$\eta_{3,3,0,0}^{56} = -\delta_{-1,-2} = -\delta_{1,2}$   
A  $K \neq K'$  esetre példaként szolgálhat a következő kifejezés, mely a triplet  $B_{14}$  és  $B_{24}$  állapotok energiájának számításánál lépett fel:

$$\begin{aligned} & \int [\phi_0(1)\phi_0(2)\phi_{-1}(3)\phi_{-1}(4)\phi_{+1}(5)\phi_{+1}(6) \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4)\alpha(5)\alpha(6)]^2 x \\ & \times \frac{e^2}{T_{56}} \left[ \sum_{P_i \in T} (-1)^{P_i} P_i \phi_0(1)\phi_0(2)\phi_{-1}(3)\phi_{-1}(4)\phi_{+1}(5)\phi_{+1}(6) \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4)\alpha(5)\alpha(6) \right] d\tau = \\ & = \sum_i \sum_j (-1)^{i+j} \int \phi_0^*(1)\phi_0^*(2)\phi_{-1}^*(3)\phi_{-1}^*(4)\phi_{+1}^*(5)\phi_{+1}^*(6) \times \\ & \quad \frac{e^2}{T_{56}} [P_i \phi_0(1)\phi_0(2)\phi_{-1}(3)\phi_{-1}(4)\phi_{+1}(5)\phi_{+1}(6)] [P_j \phi_0(2)\phi_0(4)] d\tau \end{aligned}$$

A kifejezés értéke az  $\frac{e^2}{T_{56}}$ ,  $P_i = \begin{pmatrix} 1 & 3 & 5 & 6 \\ & 1 & 3 & 5 & 6 \end{pmatrix}$ ,  $P_j = \begin{pmatrix} 2 & 4 \\ & 2 & 4 \end{pmatrix} = J$  esetben egyenlő  $\xi$ -rel, egyébként eltűnik.

A különböző energiaállapotok kifejezése a fenti jelölések felhasználásával:

$$E_0 = 2\epsilon_0 + 4\epsilon_1 + \gamma_{00} + 8\gamma_{01} + 6\gamma_{11} - 4\delta_{01} - 2\delta_{11-1} \quad /3.26/$$

$$E_{B_{14}} = E^{(1)} + \delta_{1,2} - \delta_{1,2} - \xi - 2\eta$$

$$E_{B_{24}} = E^{(1)} + \delta_{-1,2} - \delta_{-1,2} - \xi - 2\eta$$

$$E_{E_{14}} = E^{(1)} - \delta_{-1,2} + \delta_{1,2}$$

$$E_{B_{24}} = E^{(1)} - \delta_{-1,2} - \xi$$

$$E_t^{B_{24}} = E^{(1)} - \delta_{-1,2} + \xi$$

$$E_t^{E_{14}} = E^{(1)} - \delta_{-1,2}$$

/3.27/



Ahol

$$E^{(1)} = 2\epsilon_0 + 3\epsilon_1 + \epsilon_2 + \eta_{00} + 6\eta_{01} + 2\eta_{02} + 3\eta_{11} + 3\eta_{12} - \\ - 3\delta_{01} - \delta_{02} - \delta_{1,-1} \quad /328/$$

Az elektron átmenetek energiájának kiszámításához elegendő az

$$E^{(1)} - E_0 = \epsilon_2 - \epsilon_1 - 2\eta_{01} + 2\eta_{02} - 3\eta_{11} + 3\eta_{12} + \delta_{01} - \\ - \delta_{02} + \delta_{1,-1} \quad /329/$$

értékének ismerete.

#### 4. A molekulapálya integrálok kifejezése atomi függvények integráljainak segítségével

A  $\chi_{i,l}, \delta_{i,l}, \xi_i, \eta$  integrálok definíciójában molekulapályák szerepelnek, ahhoz, hogy értéküket numerikusan megadhasuk szükséges az atomi függvények integráljaival való kifejezésük. Tekintve, hogy a  $\phi_e$  molekulapályák  $\delta$  atomi függvény lineáris kombinációjából állanak, s a fenti integrálok definíciójában négy molekulapálya szorzata szerepel, behelyettesítve, s elvégezve a szorzást,  $6^4 > 1000$  tag kilírása szükséges egy-egy molekulapálya integrál kiszámításához. A molekulapályák / 1. 7/ definíciója azonban átalakítható olyan módon, hogy a nyeri kifejezéssel számolva sokkal rövidebb úton jutunk célhoz.

Tekintsük a  $C_6 \sim \{C_0^0, C_0^1, \dots, C_0^5\}$  ciklikus, Abel-féle csoportot.

Jelentsenek a csoport elemei a benzol szikjára merőleges tengely körüli forgatást az áramutató járásával egyező irányban  $\omega h = \frac{2\pi}{6} n$  szöggel. A geometriai térben értelmezett operációk operációkat indukálnak az atomi függvények terében.

Figyelembe véve az atomi függvények indexelését / 2. 3. ábra/ és a generátor operációk definícióját, az indukált operációkra érvényes:

$$P(C_0^n) \varphi_k = \varphi_{k+n}$$

/4.1/



Igy / 4.7/ alapján

$$\phi_i = \frac{1}{\sqrt{6\sigma_i}} \sum_{k=0}^5 \omega^{ki} P(c_k^k) \phi_k \quad /4.2/$$

Általános megfontolások helyett példaként megmutatjuk a  $\delta_{ij}$  integrál esetében, milyen megfontolások vezetnek a leggyorsabban célhoz :

$$\begin{aligned} \delta_{ij} = & \iint \phi_i(\nu) \phi_j(\mu) \frac{e^2}{T_{\nu\mu}} [\phi_i(\mu) \phi_j(\nu)]^* d\nu d\tau_\mu \\ & - \iint \phi_i(\nu) \phi_j(\nu) \frac{e^2}{T_{\nu\mu}} \phi_j(\mu) \phi_i(\mu) d\tau d\tau \quad /4.3/ \end{aligned}$$

Célszerű a  $\phi_i(\nu) \phi_j(\nu)$  kifejezést külön megvizsgálni. A molekula-pályákat kifejező szorzást elvégezve, alkalmazva csoportosítás után a következő jelölések bevezetésével

$$A_\nu(i, j) = \frac{1}{6\sqrt{\sigma_i \sigma_j}} \sum_{k=0}^5 \omega^{k(i-j)} P(c_k^k) \phi_i^2(\nu) \quad /4.4/$$

$$B_\nu(i, j) = \frac{\omega^i + \omega^{-i}}{6\sqrt{\sigma_i \sigma_j}} \sum_{k=0}^5 \omega^{k(i-j)} P(c_k^k) \phi_i(\nu) \phi_j(\nu) \quad /4.5/$$

$$C_\nu(i, j) = \frac{\omega^{2i} + \omega^{-2i}}{6\sqrt{\sigma_i \sigma_j}} \sum_{k=0}^5 \omega^{k(i-j)} P(c_k^k) \phi_i(\nu) \phi_j(\nu) \quad /4.6/$$

$$D_\nu(i, j) = \frac{\omega^{3i} + \omega^{-3i}}{6\sqrt{\sigma_i \sigma_j}} \sum_{k=0}^5 \omega^{k(i-j)} P(c_k^k) \phi_i(\nu) \phi_j(\nu) \quad /4.7/$$

$$\phi_i(\nu) \phi_j(\nu) = A_\nu(i, j) + B_\nu(i, j) + C_\nu(i, j) + D_\nu(i, j) \quad /4.8/$$

Ezt felhasználva /4.3/ kifejezésében, az integrál tízenhat kifejezés összegére esik szét, melyek két típusba sorolhatók.

$$XX = \left( \begin{smallmatrix} i, j \\ j, i \end{smallmatrix} \right) = \iint X_\nu(i, j) \frac{e^2}{T_{\nu\mu}} X_\mu(j, i) d\nu d\tau_\mu \quad /4.9/$$

$$XY \left( \begin{smallmatrix} i, j \\ j, i \end{smallmatrix} \right) = \iint X_\nu(i, j) \frac{e^2}{T_{\nu\mu}} Y_\mu(j, i) d\nu d\tau_\mu \quad /4.10/$$

ahol  $X, Y : A, B, C, D.$



Az utóbbi kifejezésnek fellép a konjugáltja is,

A kifejezések vizsgálatára tekintsük a következő példát :

$$BC\left(\begin{smallmatrix} i, -i \\ j, -j \end{smallmatrix}\right) = \iint B_v(i, -j) \frac{e^2}{r_{v\mu}} C_\mu(j, -i) d\tau_v d\tau_\mu =$$

$$= \frac{(\omega^i + \omega^j)(\omega^{2i} + \omega^{2j})}{36\sqrt{c} \sigma_j} \sum_{k=0}^5 \sum_{l=0}^5 \omega^{k(i-j)} \omega^{l(j-i)} \times$$

$$\times \iint [P(C_0^k) \varphi_1(v) \varphi_2(v)] \frac{e^2}{r_{v\mu}} [P(C_0^l) \varphi_3(\mu) \varphi_3(\mu)] d\tau_v d\tau_\mu \quad /4.11/$$

Tekintve, hogy az indukált operációk uniterek, s felhasználva, hogy az  $\frac{e^2}{r_{v\mu}}$  operátorral felcserélhetők, továbbá az indukált operációk a csoportot ábrázolják a függvények terében :

$$\iint [P(C_0^k) \varphi_1(v) \varphi_2(v)] \frac{e^2}{r_{v\mu}} [P(C_0^l) \varphi_3(\mu) \varphi_3(\mu)] d\tau_v d\tau_\mu =$$

$$= \iint \varphi_1(v) \varphi_2(v) \frac{e^2}{r_{v\mu}} [P(C_0^{lk}) \varphi_3(\mu) \varphi_3(\mu)] d\tau_v d\tau_\mu \quad /4.12/$$

/4.11/ és /4.12/ alapján :

$$BC\left(\begin{smallmatrix} i, -i \\ j, -j \end{smallmatrix}\right) = \frac{(\omega^i + \omega^j)(\omega^{2i} + \omega^{2j})}{6\sqrt{c} \sigma_j} \sum_{\lambda=0}^5 \omega^{\lambda(j-i)} \times$$

$$\times \iint \varphi_1(v) \varphi_2(v) \frac{e^2}{r_{v\mu}} [P(C_0^\lambda) \varphi_3(\mu) \varphi_3(\mu)] d\tau_v d\tau_\mu \quad /4.13/$$

/4.13/ kifejezésében fel fog lépni  $BC\left(\begin{smallmatrix} j, -j \\ i, -i \end{smallmatrix}\right)$  is, és a fentiekhez hasonlóan kifejezhető. Az eredmény a /4.13/ egyenlet jobboldalának komplex konjugáltja lesz, így a

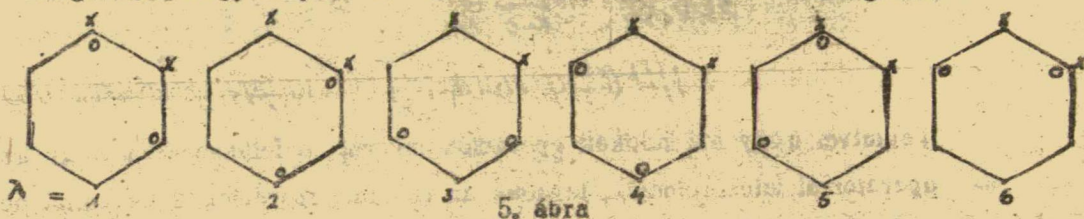
$$BC\left(\begin{smallmatrix} i, -i \\ j, -j \end{smallmatrix}\right) + (BC\left(\begin{smallmatrix} j, -j \\ i, -i \end{smallmatrix}\right))^* = 2 \sum_{\lambda=0}^5 \operatorname{Re}(\omega^i + \omega^j)(\omega^{2i} + \omega^{2j}) \omega^{\lambda(j-i)} \times$$

$$\times \iint \varphi_1(v) \varphi_2(v) \frac{e^2}{r_{v\mu}} P(C_0^\lambda) \varphi_3(\mu) \varphi_3(\mu) d\tau_v d\tau_\mu \quad /4.14/$$

kifejezés valós. Hasonlóképpen valósak az összes többi típusok is. A /4.14/ kifeje-



zésben különböző  $\lambda$  értékek esetén is fordulnak elő azonos integrálok. A fenti típusú integrálokat a továbbiakban atomi integráloknak nevezzük. Az atomi integrálok azonos, vagy különböző voltát legkönnyebben diagramm módszerrel dönthetjük el. A  $\nu$  indexű atomi függvények centrumát  $x$ -szel, a  $\mu$  indexű atomi függvények centrumát  $o$ -val jelölve leolvashatók a diagramról, hogy milyen  $\lambda$  érték mellett különböznek az integrálok:



Bevezetve a

$$d_n = \iint \varphi_1(r) \varphi_2(r) \frac{e^2}{r_{12}} P(C_n^1) \varphi_1(\mu) \varphi_2(\mu) d\tau_1 d\tau_2$$

jelölést, az 5. ábra alapján:

/4.15/

$$d_0 = d_5; \quad d_1 = d_4; \quad d_2 = d_3$$

Hasonló módon bontható fel mind a négy molekulapálya integrál. Az eredmények:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ij} = \frac{1}{6\sigma_i\sigma_j} \{ & A_0 + 2A_1 + 2A_2 + A_3 + \\ & + 2[2(\operatorname{Re}(w^1 + w^2)) \cdot (B_0 + B_1 + B_2) + \\ & + 2\operatorname{Re}(w^2 + w^3))(2P_0 + 2P_1 + P_2 + P_3) + \\ & + \operatorname{Re}(w^3 + w^4))(q_0 + 2q_1)] + \\ & + 4\operatorname{Re} w^1 \cdot \operatorname{Re} w^2 (C_0 + 2C_1 + 2C_2 + C_3) + \\ & + 4\operatorname{Re} w^1 \cdot \operatorname{Re} w^3 (h_0 + 2h_1 + 2h_2 + h_3) + \\ & + 2\operatorname{Re} w^2 \cdot \operatorname{Re} w^3 (t_0 + 2t_1) + \\ & + 8(\operatorname{Re} w^2 \cdot \operatorname{Re} w^4 + \operatorname{Re} w^2 \cdot \operatorname{Re} w^3)(d_0 + d_1 + d_2) + \\ & + 4(\operatorname{Re} w^3 \cdot \operatorname{Re} w^4 + \operatorname{Re} w^3 \cdot \operatorname{Re} w^2)(2f_0 + f_1) + \\ & + 4(\operatorname{Re} w^2 \cdot \operatorname{Re} w^4 + \operatorname{Re} w^2 \cdot \operatorname{Re} w^3)(2k_0 + k_1) \end{aligned}$$



$$\xi_i = \frac{1}{6\sigma_i \sigma_j} \left\{ A_0 + 2 \operatorname{Re} w^{-i} A_1 + 2 \operatorname{Re} w^{2j-i} A_2 + (-1)^{j-i} A_3 + \right. \\
+ 4 [ \operatorname{Re} (w^i + w^j) B_0 + \operatorname{Re} (w^{2i} + w^{j-2i}) B_1 + \operatorname{Re} (w^{3-2i} + w^{2j-3i}) B_2 ] + \\
+ 2 [ 1 + \operatorname{Re} w^{i+j} ] [ C_0 + 2 \operatorname{Re} w^{j-i} C_1 + 2 \operatorname{Re} w^{2i-i} C_2 + (-1)^{j-i} C_3 ] + \\
+ 4 [ \operatorname{Re} (w^{2i} + w^{2j}) P_0 + \operatorname{Re} (w^{3+i} + w^{3+i+j}) P_1 + \operatorname{Re} w^{4i-2i} P_2 + \operatorname{Re} w^{j+i} P_3 ] + \\
+ 2 [ (-1)^i + (-1)^j ] q_0 + 2 \operatorname{Re} (w^{j-i} + w^{2j-i}) q_1 + 4 [ \operatorname{Re} (w^i + w^j) (t_0 + w^{i+j}) d_0 \\
+ [ (-1)^i + (-1)^j ] \operatorname{Re} (1 + w^{i+j}) d_1 + \operatorname{Re} (w^i + w^j) (w^{i+j} + w^{2i+j}) d_2 ] + \\
+ 2 \operatorname{Re} (w^{2i} + w^{2j}) [ h_0 + 2 \operatorname{Re} w^{j-i} h_1 + 2 \operatorname{Re} (w^{2i} + w^{j-2i}) h_2 + (-1)^{j-i} h_3 ] + \\
+ 2 [ (-1)^i + (-1)^j ] [ 2 \operatorname{Re} (w^i + w^j) f_0 + \operatorname{Re} (w^{2i} + w^{j-2i}) f_1 ] \\
+ 4 [ (-1)^i + (-1)^j ] [ \operatorname{Re} (w^{2i} + w^{2j}) k_0 + \operatorname{Re} w^{i+j} k_1 ] \} \quad /4.17/$$

$$\xi = \frac{1}{6\sigma_i \sigma_j} \left\{ A_0 - A_1 - A_2 + A_3 + 4(-C_0 + C_1 + C_2 - C_3) + \right. \\
+ 4(h_0 + h_1 - h_2 + h_3) + 4(p_0 - p_1 + p_2 + p_3) + \\
+ 4(q_0 - q_1) + 8(f_0 - f_1) + 2(t_0 - t_1) \} \quad /4.18/$$

$$\eta = \frac{1}{6\sigma_i \sigma_j} \left\{ A_0 - 2A_1 + 2A_2 - A_3 - 3(C_0 - 2C_1 - 2C_2 + C_3) + \right. \\
+ 2(-P_0 + 2P_1 + P_5) \} \quad /4.19/$$



Ahol az egyes kifejezésekben a következő jelöléseket alkalmaztuk :

$$A_k = \iint \varphi_1^2(v) \frac{e^2}{r_{1\mu}} P(C_6^k) \varphi_1^2(\mu) d\tau_v d\tau_\mu$$

$$B_k = \iint \varphi_1^2(v) \frac{e^2}{r_{1\mu}} P(C_6^k) \varphi_1(\mu) \varphi_2(\mu) d\tau_v d\tau_\mu$$

$$P_k = \iint \varphi_1^2(v) \frac{e^2}{r_{1\mu}} P(C_6^k) \varphi_1(\mu) \varphi_3(\mu) d\tau_v d\tau_\mu$$

$$q_k = \iint \varphi_1^2(v) \frac{e^2}{r_{1\mu}} P(C_6^k) \varphi_1(\mu) \varphi_3(\mu) d\tau_v d\tau_\mu$$

$$C_k = \iint \varphi_1^2(v) \varphi_2(v) \frac{e^2}{r_{1\mu}} P(C_6^k) \varphi_1(\mu) \varphi_2(\mu) d\tau_v d\tau_\mu$$

$$d_k = \iint \varphi_1(v) \varphi_2(v) \frac{e^2}{r_{1\mu}} P(C_6^k) \varphi_1(\mu) \varphi_3(\mu) d\tau_v d\tau_\mu$$

$$f_k = \iint \varphi_1(v) \varphi_2(\mu) \frac{e^2}{r_{1\mu}} P(C_6^k) \varphi_1(\mu) \varphi_3(\mu) d\tau_v d\tau_\mu$$

$$h_k = \iint \varphi_1(v) \varphi_3(v) \frac{e^2}{r_{1\mu}} P(C_6^k) \varphi_1(\mu) \varphi_3(\mu) d\tau_v d\tau_\mu$$

$$k = \iint \varphi_1(v) \varphi_3(v) \frac{e^2}{r_{1\mu}} P(C_6^k) \varphi_1(\mu) \varphi_3(\mu) d\tau_v d\tau_\mu$$

$$t_k = \iint \varphi_2(v) \varphi_4(v) \frac{e^2}{r_{1\mu}} P(C_6^k) \varphi_1(\mu) \varphi_3(\mu) d\tau_v d\tau_\mu$$

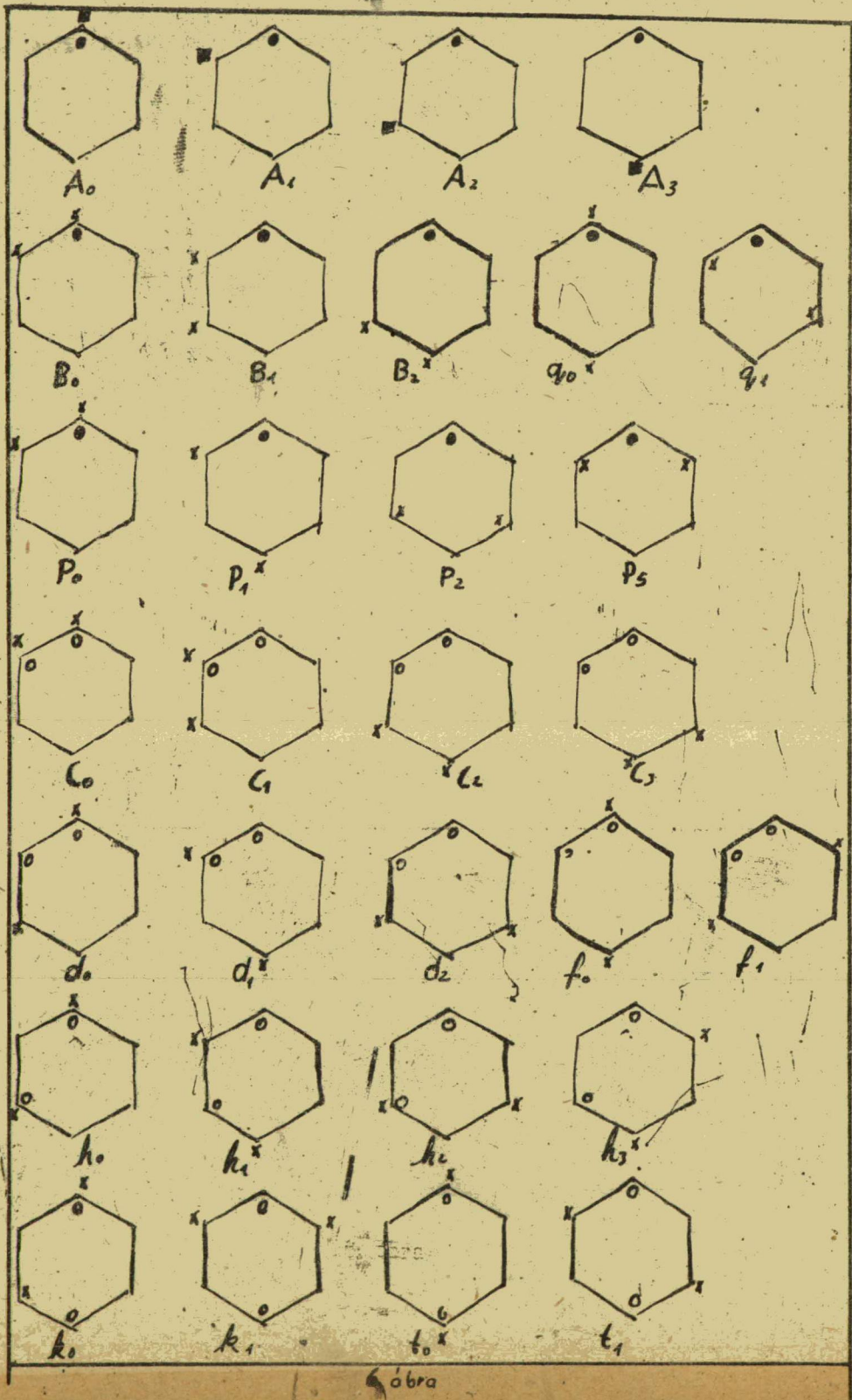
/4.20/

$$C_3 = C_6^2$$

/4.20. a/

Az atomi integrálokról szemléletes áttekintést nyújt a 8. ábra.







A diagramban használt jelölések értelme :  $\blacksquare = \varphi^2(\mu)$ ;  $\circ = \varphi(\gamma)$   
 $\times = \varphi(\mu)$ ,  $\circ = \varphi(\gamma)$  függvények középpontjait jelölik.

Az itt előforduló 30 integrál kiszámítása viszonylag bonyolult feladat, ezért a feltételeken kicsiny tagokat elhanyagoljuk a molekulapálya integrálok kiszámításánál. Nem hanyagoljuk el az  $A_0, B_0, C_0$  integrálokat. E közelítésben az energiakifejezésben előforduló molekulapálya integrálok kifejezését az 5. táblázat tartalmazza.

$$\begin{aligned} \gamma_{00} &= \frac{1}{6\sigma_0^2} (A_0 + 2A_1 + 2A_2 + A_3 + 8B + 4C) \\ \gamma_{01} &= \frac{1}{6\sigma_0\sigma_1} (A_0 + 2A_1 + 2A_2 + A_3 + 6B + 2C) \\ \gamma_{11} &= \frac{1}{6\sigma_1^2} (A_0 + 2A_1 + 2A_2 + A_3 + 4B + C) \\ \gamma_{02} &= \frac{1}{6\sigma_0\sigma_2} (A_0 + 2A_1 + 2A_2 + A_3 + 2B - C) \\ \gamma_{12} &= \frac{1}{6\sigma_1\sigma_2} (A_0 + 2A_1 + 2A_2 + A_3 + B - C) \\ \delta_{01} &= \frac{1}{6\sigma_0\sigma_1} (A_0 + A_1 - A_2 - A_3 + 6B - 4C) \\ \delta_{11} &= \frac{1}{6\sigma_1\sigma_2} (A_0 - A_1 - A_2 + A_3 + 4B + 4C) \\ \delta_{12} &= \frac{1}{6\sigma_1\sigma_2} (A_0 - 2A_1 + A_2 - A_3 + 3C) \\ \delta_{02} &= \frac{1}{6\sigma_0\sigma_2} (A_0 + A_1 - A_2 - A_3) \\ \delta_{01} &= \frac{1}{6\sigma_0\sigma_1} (A_0 - A_1 - A_2 + A_3 + 2B + C) \\ \xi &= \frac{1}{6\sigma_1\sigma_2} (A_0 - A_1 - A_2 + A_3 - 4C) \\ \eta &= \frac{1}{6\sigma_1\sigma_2} (A_0 - 2A_1 + 2A_2 - A_3 - 3C) \end{aligned}$$

$$B \equiv B_0; C \equiv C_0.$$



A gerjesztett állapotok energiái kifejezhetők az 8. táblázat adatainak segítségével. Az eredményt a 9. táblázat tartalmazza.

$$\begin{aligned}
 E_s^{B_{44}} &= E^{(1)} + \frac{1}{6\sigma_1\sigma_2} (A_0 - 6A_1 + 8A_2 - 3A_3 + C) \\
 E_s^{B_{24}} &= E^{(1)} + \frac{1}{6\sigma_1\sigma_2} (-A_0 - 2A_2 + 3A_3 + 5C) \\
 E_s^{E_{44}} &= E^{(1)} + \frac{1}{6\sigma_1\sigma_2} (3A_1 - 3A_2 - 3C) \\
 E_t^{B_{44}} &= E^{(1)} + \frac{1}{6\sigma_1\sigma_2} (-3A_0 + 2A_1 + 3A_3 + C) \\
 E_t^{B_{24}} &= E^{(1)} + \frac{1}{6\sigma_1\sigma_2} (-A_0 - 2A_2 + 3A_3 - 7C) \\
 E_t^{E_{44}} &= E^{(1)} + \frac{1}{6\sigma_1\sigma_2} (-2A_0 + A_1 - A_2 + 2A_3 - 3C)
 \end{aligned}$$

8. táblázat

Az elektron átlamogató energiájának számításához szükséges még az

$$E^{(1)} - E_0 = E_2 - E_1 - 2\gamma_{01} + 2\gamma_{02} - 3\gamma_{11} + 3\gamma_{12} + \delta_{01} - \delta_{02} + \delta_{11} - \delta_{12} \quad /4.20/$$

kifejezés értékének ismerete.



### 5. Az $\epsilon_l$ energiakifejezés vizsgálata

Az első részben mondtuk szerint

$$\epsilon_l = \frac{1}{G_l} (H_{11} + 2 \operatorname{Re} \omega^l H_{12} + 2 \operatorname{Re} \omega^{2l} H_{13} + (-1)^l H_{14}) \quad /5.1/$$

ahol

$$H_{1K} = \int \varphi_1^*(v) H(v) \varphi_K(v) d\tau_v$$

és

$$H(v) = T(v) + \sum_i V_i(v)$$

$V_i(v)$  az atomiérzés  $i$ -edik magjától, s az  $i$ -edik magon lévő centrum  $1s^2 2s^2 2p^2$

elektronoktól eredő potenciál. A

$\varphi_K(v)$

atomi függvényekről

feltesszük, hogy sajátfüggvényei a

$$T(v) + V_K(v)$$

operátornak. A  $H(v)$  operátor hatása tehát az atomi függvényekre

$$\begin{aligned} H(v) \varphi_K(v) &= \{T(v) + V_K(v) + \sum_i (1 - \delta_{iK}) V_i(v)\} \varphi_K(v) = \\ &= \{E_{2p} + \sum_i (1 - \delta_{iK}) V_i(v)\} \varphi_K(v) \end{aligned} \quad /5.2/$$

alakba írható, ahol  $E_{2p}$  a  $2p$  elektron energiája a semleges szén atomban. /5.2/-t felhasználva /5.1/-ben  $E_p$  együtthatói az atomi átfedéseket tartalmazák, s így egyszerűsíteni lehet  $G_l$ -re. Kapjuk:

$$\epsilon_l = E_{2p} = \frac{1}{G_l} \sum_i \{ (1 - \delta_{li}) W_{11}^i + 2 \operatorname{Re} \omega^l (1 - \delta_{li}) W_{12}^i + 2 \operatorname{Re} \omega^{2l} (1 - \delta_{li}) W_{13}^i + (-1)^l (1 - \delta_{li}) W_{14}^i \} \quad /5.3/$$

ahol

$$W_{Kl}^i = \int \varphi_K^*(v) V_i(v) \varphi_l(v) d\tau_v$$

/5.4/



Az elektrongerjesztési szinkép meghatározásához az kifejezésre van szükségünk:

$$E_2 - E_1 = \sum_i \left\{ \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1 \sigma_2} \left[ (1 - \delta_{i1}) W_{11}^0 - (1 - \delta_{i3}) W_{13}^i \right] - \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{\sigma_1 \sigma_2} \left[ (1 - \delta_{i2}) W_{12}^i - (1 - \delta_{i4}) W_{14}^0 \right] \right\} \quad /5.5/$$

A  $W_{ij}$  integrálok vizsgálatához foglalkoznunk kell még a  $V_i(r)$  potenciál kifejezésével. Ez egy  $2p$  elektrontól megosztott semleges szénatom potenciálját jelenti, értéke tehát a

$$V_i(r) = U_i(r) - \int \frac{Q_i(r')}{r_{r\mu}} d\tau_{\mu} \quad /5.6/$$

alakba írható, ahol  $U_i(r)$  a semleges  $SP^3$  állapotú szénatom potenciálja.

Az  $U_i(r)$  potenciált a következő modell alapján állítjuk elő:

Az  $1s^2$  elektronektól eredő potenciál hatása olyan, mintha kétfővel kisebb lenne a magnitűs. A többi elektron  $SP^2$  hibrid állapotban van, az általuk létrehozott töltésseloszlás gömbszimmetrikus:

$$\sigma(r) = e^2 (| \psi_{2s} |^2 + | \psi_{2p_x} |^2 + | \psi_{2p_y} |^2 + | \psi_{2p_z} |^2) \quad /5.7/$$

Gömbszimmetrikus töltésseloszlás által létrehozott potenciál viszonylag egyszerűen írható le:

$$U_i(r) = e^2 4\pi \int \frac{r'^2 \sigma(r')}{r_{r\mu}} dr' + 4\pi e^2 \int \sigma(r') dr' \quad /5.8/$$

ahol  $U_i(r)$  a 2 főkvantumszámú elektronektól eredő potenciál a szimmetria centrumától  $r_{r\mu}$  távolságban.

Tekintve, hogy /5.7/ jobboldalán álló függvények normáltak,

$$4\pi \int_0^{\infty} \sigma(r) r^2 dr = 4 - 4\pi \int_0^{\infty} \sigma(r) r dr \quad /5.9/$$



Igy a semleges szénatom potenciálja :

$$U(r) = -\frac{4e^2}{r} + U_1 = -4\pi e^2 \int_0^{\frac{r}{R}} \left(\frac{r}{R} - 1\right) \sigma(r) dr \quad /5.10/$$

alakba írható /5.10/ vizsgálatából kitűnik, hogy a potenciál értéke gyorsan csökken, így a  $W_{KL}^i$  -k közül elegendő a

$$-W_{11}^i \equiv Q \equiv -\int U_1(r) \varphi_1^2(r) d\tau_v \quad /5.11/$$

és

$$-W_{12}^i \equiv R \equiv -\int U_1(r) \varphi_1(r) \varphi_2(r) d\tau_v \quad /5.12/$$

integrálok figyelembevételével. Így :

$$E_2 - E_1 = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1 \sigma_2} [-2Q - 2A_1 - 2A_2 - A_3] + \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{\sigma_1 \sigma_2} (R + B) \quad /5.13/$$

#### 6. Az integrálok kiszámítása

Atomi függvényként hidrogényszerű  $2p\pi$  függvényt használtunk :

$$\varphi(r, \vartheta, \phi) = \left(\frac{Z^5}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot r \exp\left(-\frac{Zr}{2}\right) \sin\vartheta \cos\phi \quad /6.1/$$

A C atomok közli távolság  $R = 1.39 \text{ \AA}$ . A kétcentrumú integráloknál szereplő  $ZR = 3.37$  atomi egységekben, / A Bohr rádiusz ma ismert értékével számítva  $ZR = 3.353/$ .

Az  $A_0$  integrál kivételével az összes integrál kétcentrumú. Kiszámításukat megkönnyíti az elliptikus koordináta-rendszer használata. A-val és B-vel jelölve a két centrumot, az ismeretes összefüggések felhasználásával /8/ az atomi függvények :

$$\varphi_A(r_i) = \left(\frac{Z^5}{64\pi}\right)^{\frac{1}{2}} R e^{-\frac{Z(\mu_i + \nu_i)R}{4}} \sqrt{1 - \nu_i^2} (\mu_i^2 - 1) \cos\varphi_i$$



$$\varphi_0(x_j) = \left( \frac{Z^5}{64\pi} \right) R \cdot e^{-\frac{Z(\mu_1 - \mu_2)R}{4}} \cdot \frac{1}{\sqrt{(1-\mu_1)(1-\mu_2)}} \cos \varphi_j \quad / 6.3/$$

Az átfedési integrálok minden nehézség nélkül kiszámíthatók. Számításoknál a  $\mu$  szerinti integrálásnál fellép az

$$A_n(\alpha) = \int x^n e^{-\alpha x} dx \quad /6.4/$$

segédintegrál, melyet [8] táblázatból vettünk ki.

A kétcentrumú elektron-elektron kölcsönhatást kifejező integrálok számítása jóval nehezebb, itt fel kell használni az  $\frac{1}{r_{12}}$  Neumann /1887/, /9/ féle sorfejtést:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{R} \sum_{\tau=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\tau} G_{\tau}^{\nu} Q_{\tau}^{\nu}(\mu_1) P_{\tau}^{\nu}(\mu_2) \cdot P_{\tau}^{\nu}(\mu_1) P_{\tau}^{\nu}(\mu_2) \cdot \cos \nu(\varphi_1 - \varphi_2) \quad /6.5/$$

ahol

$G_{\tau}^{\nu} = \varepsilon_{\nu} (-1)^{\nu} (2\tau+1) \cdot \left[ \frac{(\tau-\nu)!}{(\tau+\nu)!} \right]^2$ ;  $\varepsilon_0 = 1$ ;  $\varepsilon_{\nu} = 2$ ,  $\nu \geq 1$   
és  $P_{\tau}^{\nu}(\mu)$  az elsőfajú,  $Q_{\tau}^{\nu}(\mu)$  a másodfajú kapcsolt Legendre polinom. Az

$$A_K = e^2 \iint \frac{1}{r_{12}} \varphi_1^2(\nu) \varphi_2^2(\mu) d\tau_{\nu} d\tau_{\mu} \quad / 6.6/$$

kifejezésben elvégezve a /6.2/, /6.3/ és /6.5/ helyettesítéseket, a  $\varphi_1, \varphi_2$  szerinti integrál szeparálható, s értéke

$$\pi^2 \left( \delta_{0\nu} + \frac{1}{4} \delta_{2\nu} \right) \quad /6.7/$$

Igy a sorfejtést elegendő  $\nu = 0$  és  $\nu = 2$  értékek mellett végezni /A/6.6/ integrál szorzatokra bontásánál

$$H_K^{\nu}(\mu_1, \mu_2) = \iint Q_{\tau}^{\nu}(\mu_1) \cdot P_{\tau}^{\nu}(\mu_2) e^{-(\alpha\mu_1 + \beta\mu_2)} \cdot \left[ (\mu_1^2 - 1)(\mu_2^2 - 1) \right]^{\frac{\nu}{2}} \mu_1^{\nu} \mu_2^{\nu} \quad /6.8/$$

és



$$G_{\tau}^{\nu}(m, \gamma) = \int_{-1}^{+1} e^{-\tau^2} P_{\tau}^{\nu}(1-x^2)^{\frac{\gamma}{2}} x^m dx \quad /6.9/$$

segédintegrálok lépnek fel. Ezen integrálok táblázatokban találhatók az irodalomban,  $\alpha, \beta, \gamma$  paraméterek diszkrét sorozata mellett. /8/, /10/.

A  $H_{\tau}^{\nu+1}(m, \alpha; n, \beta)$  integrál visszavezethető a

$$H_{\tau}^{\nu+1}(m, \alpha; n, \beta) = -(\tau+\nu+1)(\tau-\nu) H_{\tau}^{\nu}(m+1, \alpha; n+1, \beta) + \\ + \frac{(\tau+\nu)^2}{2\tau+1} (\tau+\nu+1) H_{\tau-1}^{\nu}(m, \alpha; n, \beta) + \\ + \frac{(\tau+1-\nu)}{2\tau+1} (\tau-\nu) H_{\tau+1}^{\nu}(m, \alpha; n, \beta) \quad /6.10/$$

formulával a  $\nu = 0$  esetre. Ez azért célszerű, mert a  $H_{\tau}^0(m, \alpha; n, \beta) \equiv$

$$W_{\tau}(m, n; \alpha, \beta)$$

integrálokat /8/-ban igen nagy pontossággal

találjuk meg, a ugyanott egy gyorsan konvergáló interpolációs formulát is találunk. (A Kotani /10/ táblázatból törő Newton interpoláció a található adatok korlátos volta miatt nem célszerű.)

Hasonlóképpen a  $G_{\tau}^{\nu}(m, \alpha)$  integrálok visszavezethetők a

$$G_{\tau}^{\nu+1}(m, \alpha) = \frac{1}{2\tau+1} [(\nu-\tau)(\tau-\nu+1) G_{\tau+1}^{\nu}(m, \alpha) + \\ + (\tau+\nu)(\tau+\nu+1) G_{\tau-1}^{\nu}(m, \alpha)] \quad /6.11/$$

formulával a  $\nu = 0$  esetre.

Az egycentrumu

$$A_0 = \iint_{\tau_{\nu\mu}} \varphi_1^2(\nu) \varphi_1^2(\mu) d\tau_{\nu} d\tau_{\mu} \quad /6.12/$$

integrál kiszámításához fel kell használnunk az  $\frac{1}{\tau_{\nu\mu}}$  egycentrumu, gömbfüggvények szerinti sorfejtését /11/:

$$\frac{1}{\tau_{12}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \frac{(n-|m|)!}{(n+|m|)!} \cdot \frac{\tau_{12}^n}{\tau_{22}^{n+1}} P_n^{|m|}(\cos \vartheta_1) P_n^{|m|}(\cos \vartheta_2) e^{i|m|(\varphi_1 - \varphi_2)}$$



Az integrál szeparálható :

$$A_0 = \frac{1}{2^{10} \pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \frac{(n-|m|)!}{(n+|m|)!} R(n) \Theta(n, m) \cdot \Phi(m) \quad /6.14/$$

ahol

$$R(n) = \iint_{\substack{0 \leq \tau_1 \leq \tau_2 \leq \pi}} \frac{\tau_2^n}{\tau_1} \tau_1^4 \tau_2^4 e^{-z(\tau_1 + \tau_2)} d\tau_1 d\tau_2 \quad /6.15/$$

$$\Theta(n, m) = \int_0^\pi \sin^3(\vartheta) P_n^{1m}(\cos \vartheta) d\vartheta \quad /6.16/$$

és

$$\Phi(m) = \int_0^{2\pi} e^{im\varphi_1} \cos^2 \varphi_1 d\varphi_1 \int_0^{2\pi} e^{-im\varphi_2} \cos^2 \varphi_2 d\varphi_2 \quad /6.17/$$

Az utóbbit elvégezve kapjuk :

$$\Phi(m) = \pi^2 \left( \delta_{0m} + \frac{1}{4} \delta_{2m} \right) \quad /6.18/$$

Tenát  $\Theta(n, m)$  értékét elegendő  $m = 0, 2$  esetben kiszámolni. Az eredményt  $\cos \vartheta = x$  helyettesítéssel,  $m=0$  esetén  $(1-x^2) = \frac{2}{3} (P_0(x) - P_2(x))$ ;  $m=2$  esetén  $(1-x^2) = \frac{1}{3} P_2^2(x)$  összefüggések felhasználásával kapjuk. Összevéve /6.18/-val :

$$\Theta^2(n, m) \Phi(m) = \pi^2 \left\{ \delta_{0n} \delta_{0m} \cdot \frac{16}{9} + \left( \frac{64}{25} \delta_{2n} + \frac{16}{225} \delta_{0n} \right) \delta_{2m} \right\} \quad /6.19/$$

Az  $R(n)$  integrálok kiszámításához felbontjuk az integrációs tartományt az

$\tau_1 = \tau_2$  egyenes mentén :

$$R(n) = \iint_{\substack{0 \leq \tau_1 \leq \tau_2 \leq \pi}} \frac{\tau_2^n}{\tau_1} \tau_1^4 \tau_2^4 e^{-z(\tau_1 + \tau_2)} d\tau_1 d\tau_2 = 2 \iint_{\substack{0 \leq \tau_1 \leq \tau_2 \leq \pi}} \frac{\tau_2^n}{\tau_1^{n+1}} \tau_1^4 \tau_2^4 e^{-z(\tau_1 + \tau_2)} d\tau_1 d\tau_2 \quad /6.20/$$

az eredményt az

$$\int_0^x x^n e^{-\alpha x} dx = -n! \sum_{i=0}^n \frac{1}{(n-i)! \alpha^{i+1}} x^{n-i} e^{-\alpha x} \quad /6.20X/$$



és

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x} x^n dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \quad /6.23/$$

össze függések felhasználásával:

$$(\delta_{61} + \delta_{24}) R(n) = \frac{1}{2^2} (104,625 \delta_{62} + 50,625 \delta_{22}) \quad /6.24/$$

### 7. A módszer további alkalmazásainak lehetőségei

Azért vizsgáltuk meg Goepfert-Mayer és Sklar ma már klasszikusnak nevezhető munkáját, hogy más molekulákra való alkalmazását ezzel előkészítsük. Miután a számítás egyes lépéseit tisztáztuk, vizsgáljuk meg, hogy más molekulák esetén ezek végrehajtása milyen nehézséggel jár?

A molekulapályák előállítása nem jelent újat az egyszerű LCAO-MO módszerhez képest. A szorzatfüggvények terének kiredukálása sem okoz általában nehézséget, ugyanis az indukált operációk hatására különböző sajátértékekhez tartozó sajátfüggvények nem keverednek, a különböző irreducibilis előállításához tartozó függvények sem keverednek. A kiredukálás, - bár koránt sem biztos, hogy mindig olyan egyszerűen, mint a jelen esetben - de viszonylag nem túl sok munkával végrehajtható. Más molekulák esetében azonban a molekulapályák előállításánál már a függvények arányai befolyásolják az afféda integrálok számértéke, míg itt ez csak a normálási tényező kifejezésében játszott szerepet.

A II. fejezetben előállított antiszimmetrikus spin-pályafüggvények és az energia kifejezése molekulapályák integrálokkal /III. fejezet/ minden további nélkül végrehajtható, azonban az elvégzendő munka növekvő elektronszámmal ugrászerűen nőni fog, ugyanis az  $\frac{e^2}{r_{ij}}$  operátorok száma  $n$  elektron esetén  $n^2$ . Ez hat elektron esetében 15, tíz elektron esetében 45, tizennégy elektron esetében 91 operátort jelent.

A molekulapályákkal kifejezett integrálok atomi pályákkal való kifejezésénél messze-messze előnyösebbnek, hogy a molekulapályák egyszerű, általános formulával írhatók le. Általánosságban azonban ez nem érhető el. Sokszor célszerű lehet azonban a következő módszer:

Az integrálokban szereplő azonos változóhoz tartozó függvényeket összeszorozzuk.



A  $\varphi_i^2(v)$  és  $\varphi_i^2(\mu)$  tagok együtthatóit a molekuladiagramon feltüntetjük, s hozzá vesszük a szorzatokat:

Pl.

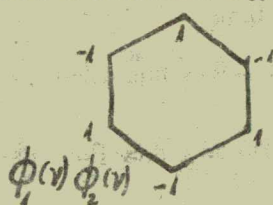
$$\eta = \iint \frac{\partial^4}{\partial v^4} \phi_1(v) \phi_2(v) \phi_1(\mu) \phi_2(\mu) d\tau_v d\tau_\mu \quad /7.1/$$

esetében.

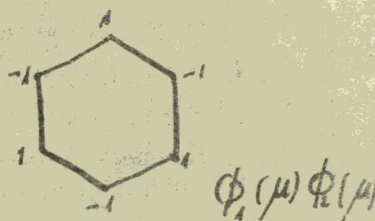
Négyzetes tagok  ~~$\phi_1 \phi_2$~~  -ből:

$$\varphi_1^2 - \varphi_2^2 + \varphi_3^2 - \varphi_4^2 + \varphi_5^2 - \varphi_6^2 \quad /7.2/$$

/Eltekintve a normálási együtthatótól/.



7. ábra



Melyből az  $A_k$  típusu tagok gyorsan összeszámálhatók:

$$6A_0 - 12A_1 + 12A_2 - 6A_3 \quad /7.3/$$

Hasonló módon diagram készíthető a  $B_0$ ,  $C_0$  integrálok összegyűjtésére is. Ily módon eleve csak azokat a tagokat gyűjtjük össze, melyeket az energia kiszámításához figyelembe szándékozunk venni.

Az atomi pályákkal kifejezett integrálok kiszámítását különböző táblázatok igyekeznek megkönnyíteni. Az 1960-ig megjelent táblázatokat Preuss ismerteti könyveiben /12/, s összefoglalja különböző szerzők jelöléseit, továbbá új táblázatokat közöl. Külön kell megemlékezni J. Miller, J. Gerhauer, F. A. Matsen /8/ könyvéről, mely 12 jegy pontossággal közli az alapintegrálok táblázatát, továbbá Sándorffy /13/ könyvéről, mely szintén nagy irodalomjegyzéket tartalmaz, s egyben közli Parr és Crawford /6/ táblázatát, mely a szénhidrogének számításánál fellépő kész integrálok eredményeit tartalmazza, /és nem a segédintegrálokat/, jól kezelhető, interpolálásra alkalmas formában.

Az energiaátmenetek kiszámításánál speciális egyszerűítési lehetőség nyílt az 5. fejezetben, ugyanis a  $\Delta$  operátort tartalmazó integrálok, az  $u_n$  impulzusintegrálok az energiakülönbség képzésénél eltűntek. Más molekulák esetében szükség lehet ezek kiszámítására is. Ezek megkönnyítéséhez ugyancsak a fenti művekben találunk táblázatokat.



## IRODALOM

1. Gilde F. : Pályamunka 1952. Diplomamunka 1953.
2. Bán M. : Acta Chim. Hung. 14, 299. /1958./
3. Simon I. : Diplomamunka. 1958.
4. Bán, Gaspar, Szabo, Török : Magyar Fizikai Folyóirat, 1953. /Nyomás alatt/
5. Hartmann : Z. physik. Chem. Abt. B. 53, 196. /1943/
6. R. G. Parr és B. L. Crawford L. Chem. Physik. 16, 1949. /1948/
7. Gilde F. : Kandidátori disszertáció, 1958.
8. J. Miller, J. Gerhauer, F. A Matsen : Quantum Chemistry Integrals and Tables. Univ. of Texas Press
9. F. Neumann Vorlesungen über die Theorie des Potentials und der Kugelfunktionen. Leipzig. 1887.
10. Kotani, Amemiya, Simose : Proc. physico-math. Soc. Japan, 20, Extra No. 1, /1938. és No. 2, /1940./
11. H. Eyring, J. Walter és G. E. Kimball : Quantum Chemistry, New-York-London, 1961.
12. Preuss. : Integraltafel zur Quantenchemie, Bd. 1, 2, 3, 4. Springer, Berlin, 1956-1960.
13. C. Sándorffy : Die Elektronenspektren in der Theoretischen Chemie. Verlag Chemie, GmbH, 1961.
14. Goepfert-Mayer és A. L. Sklar : J. Chem Physik. 6, 645. /1938/.



## VISZKÓZUS. KJ-DAL KIOLTOTT FLUORESZCEIN OLDATOK LUMINESZCENCIA SPEKTRUMÁRÓL

Bálint Erzsébet

V. évf.

matematika fizika szak

### BEVEZETÉS

Egyes oldatok és szilárd testek molekulái fénnel való besugárzás hatására energiát vesznek fel és ilyen módon gerjesztett állapotba kerülnek. A gerjesztett molekulák nem maradhatnak hosszú ideig az új energiaállapotban, hanem az anyag tulajdonságaitól függően rövidebb, vagy hosszabb idő múlva alapállapotba jutnak vissza. Az alapállapotba való jutás közben a felvett energiát különböző rezgésszámú elektromágneses sugárzás formájában adják le. Abban az esetben, ha az összes felvett energia nem kerül kisugárzásra, akkor a rendszerben visszamaradt energia hő- vagy kémiai-energiává alakul. A kibocsátott elektromágneses sugárzás optikai rezgésszámú részét nevezzük lumineszkálásnak.

A lumineszkálás pontosabb meghatározása /1/ alapján:

Lumineszkálásnak nevezzük a test hőmérsékleti sugárzásával szembeni többségű sugárzását, ha ez kb.  $10^{-10}$  sec-ig vagy tovább tart.

A lumineszkálásra jellemző mennyiségek:

a/ A lumineszcencia hatásfok: az összes kilépő lumineszcencia fény és az elnyelt gerjesztő fény és a lumineszcencia fény által szállított energiaértéket, vagy kvantumértéket vesszük figyelembe beszélünk energiahatásfokról, vagy kvantumhatásfokról.

b/ A lumineszcencia polarizációs fok. Akkor beszélünk poláros lumineszkálásról, amikor a fényvektor rezgéseinek amplitúdója nem azonos a két egymásra és a továbbterjedés irányára merőleges irányban. Ezek közül egyik összeesik az elektromos fényvektor legnagyobb, a másik pedig legkisebb rezgéseinek irányával. A poláros lumineszkálás fényárama  $\vec{J}$  két fényáramra bontható  $\vec{J}_{||}$ -ra, a legnagyobb rezgésű fényvektor fényáramára és  $\vec{J}_{\perp}$ -ra, a legkisebb rezgésű fényvektor fény-



áramára. A teljes fényáram,  $J$  polárosságának mértékét, a  $p$  polarizációs fokot a következő kifejezés adja:

$$p = \frac{J_{\parallel} - J_{\perp}}{J_{\parallel} + J_{\perp}} \quad -/1/$$

c/ A csillapodási idő. A lumineszkálásra jellemző, hogy az állandó intenzitású gerjesztést csak bizonyos idő eltelté után követi az állandó intenzitású lumineszkálás. A lumineszkálás intenzitásának időbeli változását a csillapodási törvény írja le:

$$J = J_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad /2/$$

ahol  $J_0$  a gerjesztés megszűnésekor  $J$  a  $t$  időpillanatban meglevő lumineszcencia intenzitás,  $\tau$  /csillapodási idő/ az az idő, amely alatt az eredeti  $J_0$  intenzitás az  $e$ -ed részére csökken.  
/ha  $t = \tau$ , akkor  $J = \frac{J_0}{e}$  /.

d/ A lumineszcencia spektrum. Az [1]-ben adott meghatározás szerint emissziós szinképnek, vagy lumineszcencia spektrumnak nevezzük az anyag által kisugárzott energia-eloszlásnak /vagy a kisugárzott kvantumok eloszlásának/ a rezgésszám /vagy hullámhossz/ szerinti függvényét.

e/ Egyes esetekben az abszorpció spektrumot is szokták lumineszcencia jellemzőnek tekinteni. /1/ alapján abszorpció szinképnek nevezzük az anyag elnyelési képességét jellemző, a fényrezgések tartományába eső sugarakra vonatkozó abszorpció együtthatók összességét.

A fentebb ismertetett lumineszcencia jellemzők között igen jelentős helyet foglal el a lumineszcencia spektrum. A lumineszcencia spektrum alakját több tényező befolyásolja, pl. a vizsgált oldat hőmérséklete, viszkozitása, a lumineszkáló anyag koncentrációja, a kioltó anyag koncentrációja stb.

A fotolumineszcencia kioltása az a folyamat, amelynél az elnyelt sugárzási energia egy része - a különböző tényezők hatására - nem lumineszkálási, hanem hő- vagy másfajta energiává alakul át. A kioltás létrejöhet a hőmérséklet változásának hatására /hőmérsékleti kioltás/, sőt az oldószerek hatására is. Ha a hatásfokcsökkenést valamilyen idegen anyag okozta, akkor idegen kioltásról beszélünk. Az idegen kioltásra



vonatkozó elméletek összefoglalását /2/ -ben találjuk. A kioltás mértéke befolyásolja a molekulák gerjesztési állapotban való tartózkodásának idejét - vagyis a  $\tau$  közepes élettartamot. Ez azt eredményezi, hogy a gerjesztési energiát a molekulák nem tudják teljesen kisugározni, így energia marad vissza. Ha a fluoreszkáló festék, az oldószer és a kioltó anyag molekulái közötti kémiai reakció nem játszódik le, akkor ez a visszamaradt energia megváltoztatja a rendszer hőmérsékletét és valószínűleg az emissziós spektrumot. A dolgozatban közölt vizsgálatoknak az volt a célja, hogy megvizsgáljuk, milyenek ezek a változások és kísérletileg kimutathatók-e. Mi az idegen kioltással kapcsolatban végeztünk vizsgálatokat. Munkánk során a kioltó anyag koncentrációjának viszkozus, fluoreszcen-ol-  
datok lumineszcencia-spektrumára való befolyását vizsgáltuk meg.

## 2. A VIZSGÁLT OLDATOK ÖSSZETÉTELE

A lumineszcencia spektrum leírásának és kiértékelésének leírása előtt röviden ismertetjük azokat a megfontolásokat, amelyek alapján elkészítettük a vizsgált lumineszkáló oldatokat. Az oldatok összeállításakor figyelembe vettük a /2/-ben közölt utmutatást.

Lumineszkáló festékként fluoreszcen-  
t használtunk. A festékkoncentráció megvá-  
lasztásakor figyelembe vettük, hogy az a koncentrációs kioltás határán belül legyen. A koncentrációs kioltás több szerző szerint glicerines oldatok esetében csak  $10^{-4}$  mol/liternél nagyobb festékkoncentrációnál lép fel. Ennek alapján a fluoreszcen-  
koncentrációt az összes oldatoknál  $10^{-4}$  mol/liternek választottuk. A fluoreszcen-  
vizes-glicerines oldatának készítésekor - a festék jó oldódása és a jó kicsapódásának megelőzése céljából - az oldatba 3 térfogatszázalékos NaOH-t tettünk.

A glicerín-koncentráció megválasztásánál az volt a fő célunk, hogy egy jó viszko-  
zus közeg álljon rendelkezésünkre. Mivel az oldat viszkozitása befolyásolja a festék és kioltó-anyag oldódását is, ezért gondosan meg kellett határozni az elérhető visz-  
kozitás felső határát. Céljainknak legjobban megfelelő glicerínkoncentrációt 45 %-nak választottuk a korábbi kísérleti eredmények alapján.

Kioltó anyagnak a látható spektrumtartományban nem abszorbeáló KI-dót választottuk.



A kioltószerek koncentrációját úgy választottuk meg, hogy a  $\lg C_{KJ}$  értékek kb. azonos távolságban helyezkedjenek el a koordináta-rendszer abszcissza tengelyén. Másrészt a kioltószerek koncentráció növekedésével azt kívántuk elérni, hogy a kioltatlan oldat hatásfokának kb. 5-öd része legyen a legjobban kioltott oldat hatásfoka. Méréseinket a következő kioltószerek koncentráció alkalmazásával végeztük  $0, 3 \cdot 10^{-2}, 3 \cdot 10^{-1}$  és  $1 \text{ mol/liter}$ . A  $0 \text{ mol/l KJ}$  és az első kioltott  $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l KJ}$  oldatok  $\lg C_{KJ}$  értékei elvileg végtelen nagy távolságban vannak egymástól, a grafikonon ezt a távolságot is kb. a  $\lg 0$  és a  $\lg 3 \cdot 10^{-2}$  távolsággal megegyezőnek tüntettük fel.

Az itt felsorolt megfontolások alapján a vizsgált oldatok összetétele a következő volt:  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/liter}$  fluoreszcinn,  $3\%$  NaOH,  $45\%$  glicerin, a KJ koncentráció  $0, 3 \cdot 10^{-2}, 3 \cdot 10^{-1}$  és  $1 \text{ mol/liter}$  értékeknek megfelelően változott. E módon egy kioltatlan és három kioltott, összesen négy oldatot vizsgáltunk. Az oldatok a Kísérleti Fizikai Intézet kémiai laboratóriumában készültek. Az oldatok készítésénél felhasznált festékek és oldószerek spektroszkópiailag tisztaságnak voltak. A glicerin tisztítása többszörös vákuumdeszillációval történt. Tisztaságának ellenőrzését analitikai kvarclámpával végeztük. A festék tisztítására a többszöri átkristályosítás módszerét alkalmaztuk. Az oldatokat  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/liter}$ -es törzsoldatokból hígítással állítottuk elő. A KJ-t kristályos állapotban mérjük be. Annak érdekében, hogy a glicerin koncentrációját pontosan a kívánt értékben kapjuk, figyelembe kell venni a KJ sűrűségét, amelynek ismeretében az oldat a kívánt összetételben készíthető el.

### 3. A LUMINESZCENCIA SPEKTRUM FELVÉTELE

A lumineszcencia spektrum felvételét a [3] szakdolgozatban részletesen ismertetett készülékkel végeztük. Gerjesztő fényforrásként egy HBO 200-as nagy nyomású Hg-lámpát alkalmaztunk. A gerjesztő fényből SIF  $436\text{m}\mu$ -os fényinterferenciás szűrővel kiválasztott spektrumtartományt lencsével képeztük le egy kétprizmás Zeiss-féle monokromátor bemenő részével azaz elhelyezett  $2 \times 2 \text{ cm}$ -es küvetta  $2 \times 1 \text{ cm}$  élű lapjára. A küvetta  $2 \times 2 \text{ cm}$  élű lapjáról kilépő lumineszcencia fényt lencsével a monokromátor bemenő részére képeztük le. A monokromátor hullámhossz dobjának beállításával kiválasztottuk a lumineszcencia fényből az egyes hullámhosszaknak megfelelő fénynyalábokat. A kiválasztott kb.  $10 \text{ m}\mu$  szélességű fénynyalábot egy RCA 1P21-es fotoelektronsokszorozóra bocsátottuk. A fotoelektronsokszorozón létrejött  $I_f(x)$  áramot



Zeiss-gyártmányú  $6-8 \cdot 10^{-10}$  Amper/skálárás z alaperzékenységű Skálengalvanométerrel mértük. A gerjesztő fény eselleges ingadozása következtében létrejövő intenzitásváltozás korrigálása céljából, a lumineszcencia fény egy részét a monokromátoron való áthaladás előtt a fény útjába helyezett üveglap segítségével egy másik RCA 1P28-as típusú fotoelektronsokszorozóra bocsátottuk és az ebben keletkezett fotóáramot  $I_g - t$   $68 \Omega$  belsőellenállású és  $4,67 \cdot 10^{-8}$  Amper/skálárás alaperzékenységű tükrös galvanométeren mértük. A két galvanométeren az ugyanazon a hullámhosszakon mért fotóáramok hányadosa az  $\frac{I_{lu}}{I_g}$  megadja - a gerjesztő fény ingadozásától mentesen - a mért lumineszcencia spektrumot. Az ilyen módon kapott lumineszcencia spektrumon még korrekciót kell végrehajtani, mert nem hagyhatjuk figyelmen kívül sem a reabszorpciós hatásait sem a lumineszcencia fény intenzitását kimutató fotoelektronsokszorozó érzékenységeinek frekvencia függését, éppen ezért a fotoelektronsokszorozót hitelesíteni kell ismert kvantumspektrumú lámpával. A hitelesítés a következő módon történik: az ismert kvantumspektrumú 12 V-os és 35 Wattos izzólámpa fényét egy diffúzan reflektáló magnéziumoxid lemezre képezzük, + lencserendszerrel - melyet az emissziómérésnél használt követő helyére tettünk. A lemezről jövő visszaverő fény jut a monokromátoron keresztül az elektronsokszorozóra. Ha ismerjük ennek a fénynek a  $\lambda$  hullámhosszát és a lámpa fényének különböző hullámhosszakhoz tartozó  $Q(\lambda)$  kvantumeloszlását, a galvanométeren leolvasható  $I_\lambda$  /ekr/fotóáram, akkor a fotoelektronsokszorozó érzékenysége, azaz a galvanométer egy skálárészére eső kvantumok számát  $e(\lambda) - t$  a következő összefüggés adja:

$$e(\lambda) = \frac{Q(\lambda)}{I_\lambda} \quad /3/$$

A fotoelektronsokszorozó érzékenységével megszorozva az  $\frac{I_{lu}}{I_g}$  hányadosot megkapjuk a külső, vagy mért lumineszcencia kvantumspektrumot  $B_g(\lambda) - t$ . A fluoreszcencia méréseknél az a cél, hogy meghatározzuk a molekula által kibocsátott lumineszcencia fény jellemzőit. A valódi, vagy belső lumineszcencia spektrumát csak bizonyos korrekciós számítások elvégzése után tudjuk meghatározni. Ezen számításoknál figyelembe kell venni, hogy



a/ a keletkezett lumineszcencia fény egyrésze az oldatban elnyelődik /reabszorpció/.

b/ az elnyelt lumineszcencia fény hatására gerjesztett állapotba kerülő molekulák szintén sugároznak /szekunder, - terrier - stb. lumineszcencia fény/.

a/ Vizsgáljuk meg először azt, hogy a valódi lumineszcenciaspektrum meghatározásához hogyan vehető figyelembe a reabszorpció hatása. A reabszorpció mértéke függ a gerjesztés és a megfigyelés módjától /5/. A különböző gerjesztésnek megfelelően a következő megfigyelési módokat alkalmazhatjuk :

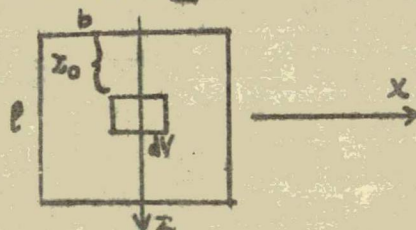
α. A gerjesztő fény irányával párhuzamos, de azzal ellentétes megfigyelés. /Megfigyelés az első lapon/. Ezt a megfigyelési módot akkor alkalmazzuk, ha az oldat a gerjesztő fényt és a lumineszcencia fényt erősen abszorbeálja. Előnye, hogy a gerjesztő- és lumineszcencia fény különválasztása nem okoz problémát.

β. A gerjesztő fény irányával párhuzamos és vele egyező irányú megfigyelés. /Megfigyelés a hátsó lapon/. Ezt akkor alkalmazzuk, ha az abszorpció nagy a gerjesztő, és kicsiny a lumineszcencia fényre. Ennél a megfigyelési módnál nehézséget jelent a gerjesztő fény és a lumineszcencia fény különválasztása /keresztelés/.

γ. A gerjesztés irányára merőleges megfigyelés. /Tranzverzális megfigyelés/. A lumineszcencia és a gerjesztő fényt is egyaránt gyengén abszorbeáló oldatok esetén alkalmazzuk. Ez esetben a gerjesztő fény nem befolyásolja a lumineszcencia fény megfigyelését.

A reabszorpció hatását figyelembevevő korrekciósámítások közül mi most csak a tranzverzális megfigyelésre vonatkozó megfontolásokat részletezzük, mivel méréseinket ilyen módon végeztük.

Tekintsünk gondolatban egy végtelen nagy kvettát és tegyük fel, hogy a gerjesztő fény monokromatikus, párhuzamos és keresztmetszetében homogén. A gerjesztő fény érkezzon  $x$  irányban a kvetta  $b$  átlátszósága lapjára.



Vizsgáljuk a folyadék belsejében  $x_0$  mélységben lévő  $dV$  térfogatelemből  $x$  irányba kilépő lumineszcencia-fotonok száma /5/ szerint :



$$\text{konst. } f_q(\lambda') d(\lambda) k(\lambda) e^{-k(\lambda)z_0} dx dy dz, \quad /4/$$

ahol  $\lambda$  a gerjesztő,  $\lambda'$  a keletkezeti lumineszcencia fény hullámhossza,  $k(\lambda)$  a rendszer abszorpciós együtthatója, a gerjesztő fény hullámhosszára vonatkoztatva  $f_q(\lambda')$  a relatív intenzitáseloszlásnak megfelelő eloszlási függvény, a konstans  $\lambda$ -tól független mennyiségeket tartalmaz / a közeg ( $n$ ) törésmutatóját, a ( $p$ ) reflexiós koefficiensét stb. /  
A  $dV$  térfogatelemben keletkezeti lumineszcencia fény  $x$  irányban történő kilépéséig  $e^{-k(\lambda)x}$ -szerepre gyengül. A primer, szekunder stb. gerjesztés hatására létrejövő, a  $dV$ -ből  $x$  irányban kilépő és megfigyelésre kerülő összes lumineszcencia fény:

$$\begin{aligned} B_q(\lambda') d\lambda' &= \text{konst. } f_q(\lambda') d\lambda' e^{-k(\lambda)z_0} k(\lambda) \int_0^b e^{-k(\lambda')x} dx = \\ &= \text{konst. } f_q(\lambda') d\lambda' k \lambda b \cdot \frac{1 - e^{-k(\lambda')b}}{k(\lambda')b}, \end{aligned} \quad /5/$$

ahol  $k(\lambda)$  a rendszer abszorpciós együtthatója a lumineszcencia fény hullámhosszára vonatkoztatva,  $B_q(\lambda')$  a megfigyelt lumineszcencia spektrum.

Az /5/ egyenlethől:

$$f_q(\lambda') d\lambda' = \text{konst.} \frac{B_q(\lambda') k(\lambda') b d\lambda'}{k(\lambda)b - k(\lambda') e^{-k(\lambda')b}} \quad /6/$$

Ha bevezetjük a  $b \cdot k(\lambda') = \beta$  és  $b k(\lambda) = \alpha$  jelölést, akkor /6/ a következő alakba kerül:

$$f_q(\lambda') d\lambda' = \text{konst.} B_q(\lambda') \frac{\beta}{\alpha} \frac{1}{1 - e^{-\beta}} d\lambda' \quad /7/$$

$\alpha$ -t beolvasztva a konstansba, kapjuk:

$$f_q(\lambda') = \text{konst.} B_q(\lambda') \frac{\beta}{1 - e^{-\beta}} \quad /8/$$

Amint /8/-ből látható merőleges megfigyelés esetén  $\alpha$  nem szerepel a korrekciós faktornak, így bármilyen homogén fénynyalábbal gerjesztetünk. A valódi lumineszcencia spektrum a /8/ összefüggés felhasználásával  $\beta$  ismeretében könnyen kiszámítható. A mért  $B_q(\lambda')$  külső lumineszcencia spektrum reabszorpcióra való korrigálását ennek alapján végeztük el. A  $\beta$ -ban szereplő  $k(\lambda)$  abszorpciós együttható /4/-ből áll rendelkezésünkre.



A reabszorpciós korrekciónál felhasználtuk az  $\frac{x}{1-e^{-x}}$  függvény grafikus ábrázolását, amint a matematikából az ismert azon  $x$  értékekre, melyekre teljesül  $x > 5$ , az 1 mellett  $e^{-x}$  elhanyagolható, a függvényértéke maga az  $x$ . Az  $x < 0,2$  esetén  $\frac{x}{1-e^{-x}} \approx 1 + \frac{x}{2}$  értékkel számoltunk. Az alkalmazott közelítésekkel adódó hiba mindkét esetben kisebb, mint 1 %. Ezen közelítések miatt elegendő az  $\frac{x}{1-e^{-x}}$  függvény értékeit a  $0,3 < x < 5$  intervallumban meghatározni.

b./ A lumineszcencia fény az oldalon való áthaladás közben részben abszorbeálódik, ha az oldat abszorpció és lumineszcencia spektruma átfedi egymást. Az abszorpció pedig gerjesztést jelent, azaz a primér gerjesztett centrumok mellett szekunder gerjesztett centrumok is fellépnek, amelyek általában ugyanazt a spektrumot bocsátják ki, mint a primér gerjesztettek. A szekunder lumineszcencia számításba vétele igen hosszadalmas számítást követel. A kioltott oldatok esetén a szekunder lumineszcencia spektrális hatása kisebb, mint a kioltatlan oldatoknál. Az általunk alkalmazott festékkoncentrációnál a szekunder lumineszcencia hatása az itt vizsgált kérdés szempontjából jelentéktelen /6/. Ennek alapján számításainknál eltekintettünk ettől a korrekciótól és csak a reabszorpció hatásait vettük figyelembe a valódi lumineszcencia spektrum meghatározásánál.

#### 4. AZ ABSZORPCIÓS ÉS A LUMINESZCENCIA SPEKTRUMOK KÖZÖTTI ÖSSZEFÜGGÉSRŐL

Lumineszkáló oldatok abszorpció  $k(\nu)$  és emissziós  $I_e(\nu)$  spektrumai közötti összefüggést több szempontból vizsgálták. /itt  $I_e(\nu)$  az energia-spektrum/. Ezen vizsgálatok között igen jelentős a Sztjepanov által /7/ elméleti megfontolások alapján kapott összefüggés:

$$\frac{I_e(\nu)}{k(\nu)} = d(T) \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad /9/$$

ahol  $\nu$  a frekvencia,  $d(T)$  egy  $\nu$ -tól független empirikus állandó,  $h = 6,6242 \cdot 10^{-27}$  erg·sec/ a Planck-féle állandó,  $k = 1,38032 \cdot 10^{-16}$  erg·grad<sup>-1</sup>/ a Boltzmann-féle állandó  $T$  az abszolút hőmérséklet. Ketskemény I és munkatársai /8/ kimutatták, hogy /9/ nem teljesül minden esetben. Új feltételek bevezetésével a következő formulához jutottak:



$$\frac{f_c(v)}{k(v)} = d(T) \gamma^*(v) e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad /10/$$

ahol  $\gamma^*(v)$  relatív hatásfokfüggvény,  $\gamma(v)$  az általánosított emisszió,  $\gamma^*(v)$  és  $\gamma(v)$  a  $\gamma(v)$  függvényéből is. Amennyiben a spektrumintenzitás, amelyben  $\gamma^*(v) = \text{konst}$  és  $\gamma(v) \equiv \text{konst}$  az  $\gamma(v)$  függvényét megfigyeljük /10/.

A /10/ formula teljesülése esetén az  $\frac{d}{dT} \ln \gamma^*(v) = \frac{h\nu}{kT^2}$   $F(v) \equiv 3 \ln \gamma^*(v) - \ln f_c(v) + \ln k(v)$  /11/

összefüggés a  $\gamma^*(v)$  függvényeként egyenest ad, amelynek háttérzónájából a  $T$  hőmérséklet meghatározható. Már az első ilyen irányú vizsgálatok azt eredményezték, hogy a számított hőmérséklet /melyet a következőkben  $T^*$ -gal fogunk jelölni/ nagyobb a mérési hőmérséklet  $T$  hőmérsékleténél. Allanov azt a tényt, hogy  $T^* > T$  azzal magyarázza /11/, hogy a gerjesztett molekulák hőmérséklete magasabb, mint az oldószer hőmérséklete és ezt az energiateljesítményt nem tudják átadni az oldószernek. A  $\Delta T = T^* - T$  hőmérsékletkülönbség az oldószerrel való ütközési idővel, az oldószer viszkozitásával és a gerjesztés fény hullámhosszával. A /10/ szerzői a  $T^*$  és  $T$  között fennálló hőmérsékletkülönbségnek az említett jellemzőkkel való függését vizsgálják.

Jelen dolgozatban a  $T^*$  molekulahőmérséklet és az oldószer hőmérsékletétől való függését vizsgáljuk. Számításainkat a  $\gamma^*(v)$  összefüggést alkalmazzuk abban a frekvencia tartományban, amelyben a  $\gamma^*(v)$  összefüggés jól megfigyelhető. Ez Galavits /11/ mérési adatai alapján történik, amelyek a  $\gamma^*(v)$  tartományban ugyanis az  $\gamma^*(v)$  függvénye konstansnak tekinthető. A Sztyepanov egyenese az  $\gamma^*(v)$  számításához az általunk felvett, reabszorpcióra korrigált lumineszcencia spektrumokat használjuk fel a vizsgált oldatok abszorpció spektrumait /11/ -ből vesszük. Számításainkat a  $\gamma^*(v)$  függvényekről végeztük, így /11/-et a következőképpen írhatjuk fel:  $A = d \cdot \gamma^*(v) \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}$  ahol  $d$  az oldószer

$$\frac{f_c(v)}{k(v)} = d \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad /12/$$



ahol  $\lambda$  az abszorpció és emisszió szinkronizációs tartományában lévő hullámhossz,  $c// = 3 \cdot 10^{10}$  cm sec<sup>-1</sup>/a fénysebesség. Innen

$$F(\bar{\nu}) = \lg f(\lambda) + 4 \lg \lambda - \lg k(\lambda) = \lg d' - \frac{hc}{kT} \cdot \frac{1}{\lambda} \lg e \quad /13/$$

adódik. Ha az  $F(\bar{\nu})$ -t a  $\bar{\nu}$  függvényében ábrázoljuk, akkor egyenest kapunk, melynek iránytangense:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{hc}{kT} \lg e. \quad /14/$$

Ebből az összefüggésből  $T = T^x$  feltételezésével kapjuk:

$$T^x = \frac{hc \lg e}{k \operatorname{tg} \alpha} = \frac{hc}{k \frac{1}{\lg e}} \cdot \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha}. \quad /15/$$

Amit /15/-ből látnánk  $T^x$  értékét a számított egyenes hajlásszöge egyértelműen meghatározza, azaz

$$T^x = \text{konst} \cdot \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha}. \quad /16/$$

A /16/-ban szereplő konstans értéke könnyen ellenőrizhető számítással szerinti:

$$0.6252, \text{ tehát } T^x = 0.6252 \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha} \quad /17/$$

## 5. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

Ebben a részben az előzőekben már leírt mérési eljárásokkal végzett kísérletek eredményeit ismertetjük. A kísérletek során minden mennyiség mérését többször elvégeztük. Ezek a kísérleti adatok 3-5 %-on belül meggyeztek. A táblázatokban és grafikonokon a mérési eredmények középértékkel adtuk meg. A kapott eredményeket, ahol erre mód adódott, összehasonlítottuk az intézetben eddig közölt kísérleti adatokkal.

A felvett lumineszcencia spektrumon elvégeztük a reabszorpcióra való korrekciót. A korrekció elvégzéséhez szükséges  $(\beta = k(\lambda))$  értéket a /4/ alapján meglévő abszorpció spektrumából kaptuk meg.  $b = 1$  cm. A külső lumineszcencia spektrumából a valódi  $f_q(\lambda)$  lumineszcencia spektrumot a /8/ összefüggés alapján számítottuk ki. Az itt szereplő konstansban szintén csak olyan mennyiségek vannak össze-



foglalva, amelyek a mérés során nem változtak. A korrekciós számítás elvégzése után a maximumhelyhez tartozó mérési eredményt egységnak választottuk és ezen egységekben adtuk meg a többi mérési eredményt.  $\left( \frac{I_{\lambda}(\lambda)}{I_{\lambda}(\lambda_{max})} \right)$  Mivel minden oldatnál két méréssorozat állt rendelkezésünkre, az így kapott értékeket közepeltük. Minden egyes oldatnál meghatároztuk az emissziós maximumhoz tartozó intenzitásértéket  $(I_{\lambda})$  és a kioltatlan oldat emissziós maximumához tartozó intenzitásértéket  $(I_0)$  hányadosát. Az így módosított  $\frac{I_{\lambda}}{I_0} = k$  relatív intenzitásértékek azonos változást mutatnak  $\sim 1/20$ -ban közölt eredmények felhasználásával  $\sim$  a relatív hatásfok változásával. /1. ábra/. Arról a célból, hogy a lumineszcencia spektrumok lefutását meg tudjuk állapítani a különböző kioltó-koncentráció esetén a  $\frac{I_{\lambda}(\lambda)}{I_{\lambda}(\lambda_{max})}$  értékeket beszoroztuk a  $k$  értékekkel. Az így kapott lumineszcencia spektrum adatait az 1. táblázatban adtuk meg. A lumineszcencia spektrumokat a 2. ábra mutatja. Amint az ábráról látható a lumineszcencia maximumok értéke függ az oldatban lévő KJ kioltó anyag mennyiségétől. A kioltó anyag koncentrációjának növekedésével csökken a lumineszcencia spektrumok maximuma. Az szintén látható az ábráról, hogy az oldatok maximumhelye ugyanannál a  $\lambda$  értéknél van és hogy a spektrum alakját a kioltószer koncentrációjának változása nem befolyásolja.

Az 1. táblázatban közölt  $\frac{f_{\lambda}(\lambda)}{f_{\lambda}(\lambda_{max})} \cdot I_0$  értékek és az abszorpció spektrum ismeretében kiszámítottuk a /13/ összefüggés alapján a Sztjepanov egyeneseket.

A kapott eredményeket a 2. táblázatban adjuk meg. A Sztjepanov egyeneseket a 3. ábrán tüntetjük fel, ill. az  $F(\bar{\nu}) = 1/\bar{\nu}$  függvényében ábrázoltuk. A grafikonokról látható, hogy a KJ koncentráció növekedésével csökken az egyenesek meredeksége.

A Sztjepanov egyenesek ismeretében /17/ alapján kiszámítottuk az egyes oldatokhoz tartozó  $T^x$  molekulahőmérsékletet. A kapott  $T^x$  értékeket a 3. táblázatban foglaltuk össze. Méréseinket szobahőmérsékleten végeztük. A kioltatlan oldatoknál  $T^x$  értékre  $296,3^{\circ} \text{K}$ -t kaptunk. Ez az eredmény igen jó egyezést mutat a /7/-ben közölt / $296^{\circ} \text{K}$ / eredménnyel. A  $T^x$ -nak a  $\lg C_{KJ}$ -től  $(\circ \circ \circ)$  és a relatív intenzitásértékektől  $(\square \square \square)$  való függését a 4. ábra mutatja. Amint az ábráról jól



táblázat

A különböző KJ koncentrációjú fluoreszcens oldatok robeszorpcióra korrigált

$$\frac{f_q(\lambda)}{f_q(\lambda)_{\max}} \cdot k \quad \text{értékel}$$

$\lambda$ m $\mu$	$C_{KJ}/\text{mol/liter/}$			
	0	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-1}$	1
480	0.095	0.0317	0.0064	0.0045
485	0.131	0.0467	0.0212	0.017
490	0.204	0.0812	0.070	0.036
495	0.328	0.137	0.095	0.0554
500	0.536	0.233	0.1714	0.096
505	0.786	0.431	0.276	0.142
510	0.942	0.691	0.402	0.177
515	1.0	0.835	0.460	0.184
520	0.981	0.825	0.432	0.173
525	0.900	0.762	0.400	0.161
530	0.813	0.720	0.393	0.149
535	0.735	0.655	0.342	0.136
540	0.667	0.594	0.309	0.123
545	0.595	0.535	0.277	0.111
550	0.531	0.477	0.250	0.099
555	0.475	0.47	0.228	0.092
560	0.420	0.367	0.199	0.075
570	0.310	0.260	0.144	0.055
580	0.200	0.180	0.093	0.037
590	0.140	0.130	0.070	0.027
600	0.10	0.103	0.056	0.028
610	0.101	0.100	0.048	0.021
620	0.091	0.087	0.044	0.019
630	0.089	0.083	0.039	0.017
640	0.080	0.070	0.037	0.015



2. táblázat

A számított  $F(\delta)$  értékek

$\lambda(\mu\text{m})$ $\delta(\text{cm}^{-1})$	$C_{KJ}$ /mol/liter/			
	0	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-1}$	1
495				
20200	8.9085	8.6503	8.5014	8.2471
500				
20000	9.2534	8.9750	8.8272	8.5065
505				
19800	9.4955	9.3946	9.2250	8.9124
510				
19600	10.0000	9.8644	9.6211	9.2729
515				
19410	10.4000	10.2589	10.0499	9.6710
520				
19230	10.7518	10.6966	10.4756	10.2581
525				
19040	11.2357	11.0935	10.8193	10.4153
530				
18860	11.5820	11.6092	11.1583	10.7501
535				
18690	11.9246	11.8245	11.6023	11.108

3. táblázat

A  $T^x$  molekulahőmérséklet és a relatív intenzitásértékek változása a kioldókonzentrációval

$T^x/^{\circ}\text{K}$ $J_n/J_0$	$C_{KJ}$ /mol/liter/			
	0	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-1}$	1
296.3		299	306.6	312.6
1.0		0.8353	0.4009	0.1819



létát, a kioltó koncentráció növekedésével  $T^X$  értéke nálunk is növekszik. Ez igazolja /10/ szerzőinek feltételezését, mely szerint a  $T^X$ -nak a kioltó koncentrációval való növekedése szorosan összefügg azval, hogy a kioltó koncentráció növekedése a gerjesztett állapot élettartamát csökkenti, így az abszorbeált energia egyrésze nem kerülhet kisugárzásra. Könnyen belátható, hogy ez a "visszamaradt" energia azonos hőmérséklet és viszkozitás mellett csak a kioltó anyag koncentrációjától függ.

#### 6. AZ EREDMÉNYEKBŐL LEVONHATÓ KÖVETKEZTETÉSEK

A kapott kísérleti eredményeink elemzésénél nem szabad figyelmen kívül hagynunk azt a tényt, hogy a valódi lumineszcencia spektrumok meghatározásánál eltekintünk a szekundér lumineszcencia hatásától. Ezért eredményeink megfogalmazásánál gondolnunk kell erre a feltételezésünkre. Amennyiben tehát a szekundér lumineszcencia spektrális hatására vonatkozó - a 3. fejezetben ki-mondott - feltevésünk fennáll, akkor eredményeink a következőkben összege-zhetők:

a/ a vizsgált oldatok esetén a  $KJ$  koncentráció növekedése lényegesen nem változtatja meg sem a lumineszcencia spektrum alakját, sem a maximum he-lyét /12. ábra/ ez azt mutatja, hogy a  $KJ$  a vizsgált spektrum-tartományban nem abszorbeáló kioltó anyag és kémiai kölcsönhatás nem lép fel a luminesz-káló anyag - és a kioltó molekulák között a koncentráció növekedésével.

b/ A 2. táblázat adatai és a 3. ábra alapján látható, hogy viszkozus,  $KJ$ -dal kioltott fluoreszcen-in oldatok esetén is teljesül az eredeti Sztyepanov-féle össze-függés /9/ az átfedési tartományban. Ez megerősíti /10/ szerzőinek állítását, akik szintén erre az eredményre jutottak, hasonló összetételű, viszkozus olda-lok vizsgálata alapján.

c/ A  $T^X$  molekulahőmérsékletnek a  $\lg C_{KJ}$  illetve az  $\frac{\tau_k}{\tau_0} (\equiv \frac{\eta}{\eta_0})$ -al való változása /14. ábra/ szintén a /10/-ben közölt eredményekkel mutat jó egyezést. Ez ismét alátámasztja azon feltevés helyességét, hogy a "visszama-radi energia" és a közepes csillapodási idő között szoros kapcsolatnak kell fenn-állni.

Bekapcsolásul megemlítjük, hogy eredményeink igen jó egyezést mutatnak - mint



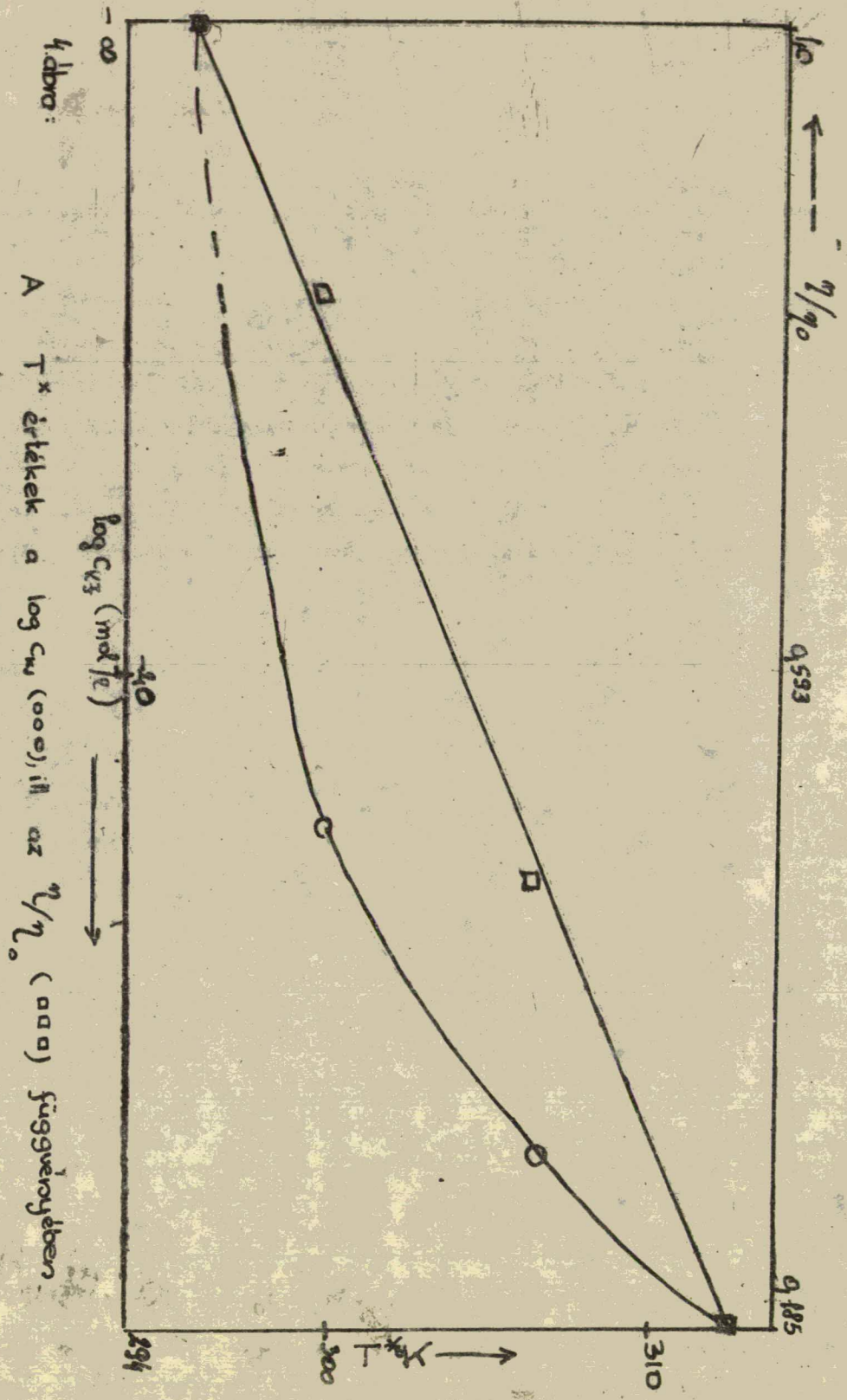
arra esetenként utaltunk is - az Intézetben, más módszerekkel kapott kísérleti eredményekkel. Ez az egyezés fennáll a lumineszcencia spektrumok, a relatív intenzitás és a számított  $I$  értékek esetén egyaránt. Ez azt mutatja egyrészt, hogy a kapott eredmények nem függenek a meghatározási módszerektől, másrészt azt, hogy eredményeink reális, a vizsgált oldatokra valóban jellemző adatok.

#### IRODALOM

- /1/ Ljovsh. V. L. : Folyékony és szilárd oldatok fotolumineszcenciája. /Akad Kiadó, Budapest, 1953./
- /2/ Hevesi J. : Doktori disszertáció /Szeged, 1961./
- /3/ Mayer Irén : szakdolgozat /Szeged, 1963./
- /4/ Leopold L. : szakdolgozat /Szeged, 1963./
- /5/ Förster, Th. : Fluoreszenz Organischer Verbindungen /Wandenhoeck és Ruprecht's Göttingen, 1961./
- /6/ Budó Á. : J. Dombi, R. Horvai, Acta Phys et Chem, Szeged, 3, 3 /1957/.
- /7/ Sztyepanov B. I. : Dokl. Akad. Nauk SzSzsZR 112, 830 /1957/.
- /8/ Koltakemety I., J. Dombi, R. Horvai : Ann. Physik 8 342 /1961/.
- /9/ Alencov M. N. L. A. Pohomúceva : Izv. Akad. Nauk SzSzsZR 24, 734 /1960/.
- /10/ Hevesi J., L. Kozma : Acta Phys. et Chem. Szeged 8, 103 /1962/.
- /11/ Galant, M. D. : Trudy Fiz. Inst. Akad. Nauk SzSzsZR 12, 3 /1960/.





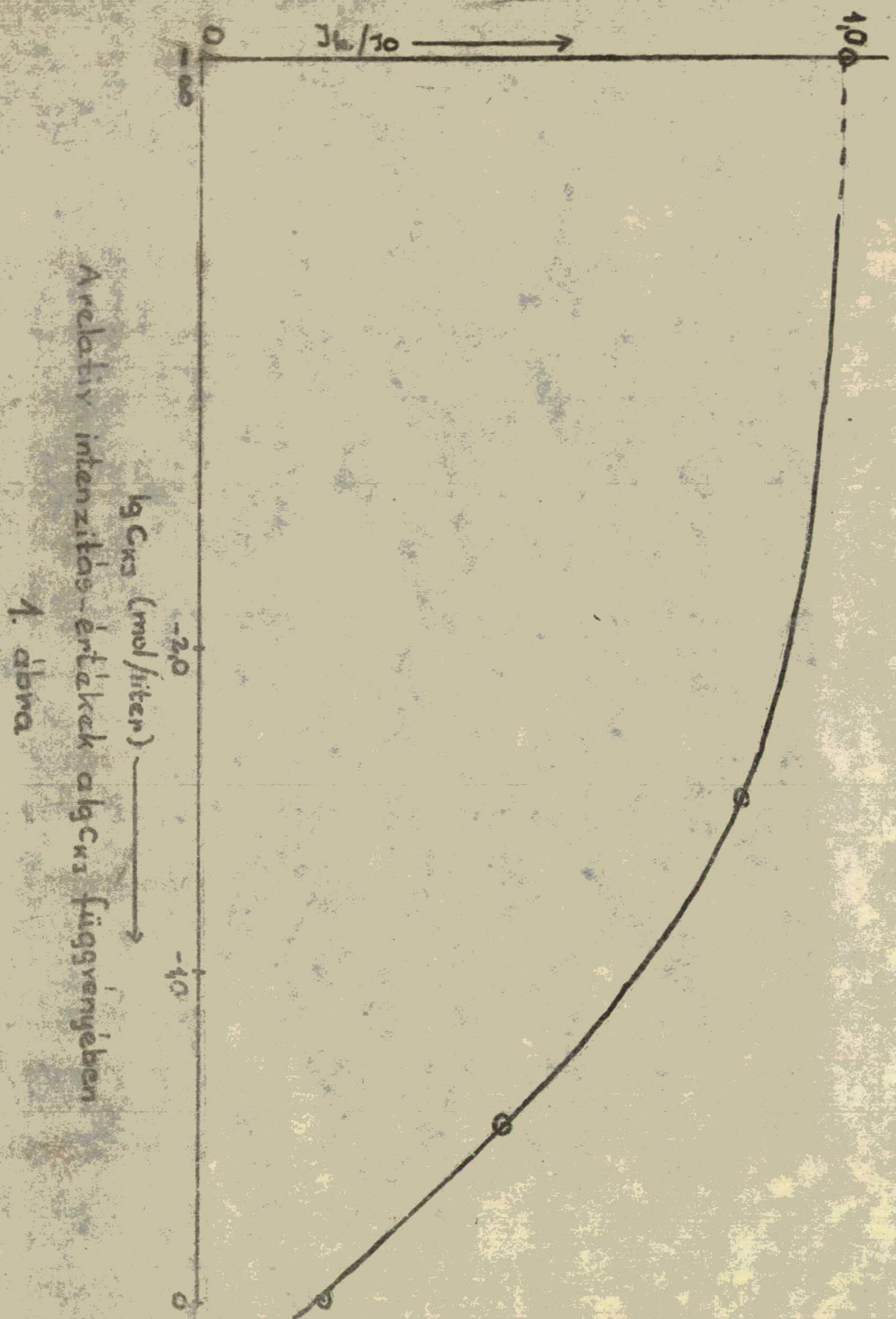






2. ábra. Különböző KI tartalmú  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l koncentrációjú glicerín-  
 vizes fluoreszcian oldatok emissziós spektrumai





Arelatív intenzitás-értékek  $\lg C_x$  függvényében

1. ábra



## A Ranunculaceae néhány génusának összehasonlító levélzöveti vizsgálata

Laki Ferenc  
IV. biológia-földrajz

### A vizsgálat célja

A Ranunculaceae a zárvatermő növények fejlődésének korai szakaszán álló familia. Morfológiai szempontból igen heterogén egyedek tartoznak a családba: lágyszárú, cserjeszerű, sőt a trópusokon fatermetű képviselői is vannak.

Éppen ez a morfológiai különbség ösztönzött arra, hogy megvizsgáljam, mennyire jelentkezik a nagy eltérés a levélzöveten alapján. A levélzöveti azért választottam, mert már az eddigiek során több olyan munka jelent meg, amelyek – különösen az epidermist – elkülönítő bélyegnek tartják a fajok ill. génusok determinálásában. Az így kapott eredmények a fosszilis levélmaradványok meghatározásában nyújthatnak segítséget a kutatómunkákban.

A család hazai képviselőiből kiválasztottam 9 genust /16 fajt/ és ezeket összehasonlítottam egymással.

### M e t h o d i k a

#### A preparátumok készítése:

**Epidermis:** Herbáriumi anyagot használtam vizsgálataimhoz, tehát csak forróvízes áztatás után tudtam epidermisznyuzatokat készíteni. A leveleket forró deszt. vízzel leöntöttem. 20-25 perces áztatás után porotvapengével választottam le az epidermiszeket. A nyuzatokkal hipóval tisztítottam meg, majd de. vízben való áztatás után az Ehrlich-féle hematoxylin festéssel festettem. A festés után glicerinzelatinát oldatban helyeztem a metszeteket tárgylemezre.

A levél keresztmetszeteket és a levélnyél km-eket is hasonló módszerrel áztattam, majd mikrotomezzal metszettem 30-50 mikron vastagságúakra.

#### Fényképezés

A készített metszetekből kiválasztottam a legszebb részeket és a 43, 106-szoros negatív ról 50, 120 és 150-szeres fényképeket készítettem lemezes mikrofotográfáló készülékkel.



A vizsgált anyag rendszertani áttekintése

B. Phylum : Angiospermae-Zárvaltermők /Angiospermatophyta /

L. Classis : Dicotyledonopsida-Kétszikűek

Familia : Ranunculaceae /Boglárkafélék/

1. *Paeonia officinalis* asp. *banatica* /Rech./ Soó /Bazsarózsa/

2. *Helleborus foetidus* L. /Büdös huyor/

3. *Helleborus odorus* W. et K. /Illatos huyor/

4. *Actaea spicata* L. /Békabogyó/

5. *Consolida regalis* S. F. Gray /Mezei szarkaláb/

6. *Aconitum vulpina* Rehb. /Farkasölő sisakvirág/

7. *Aconitum moldavicum* Hacq /Kárpáti sisakvirág/

8. *Hepatica nobilis* Milló. /Anemone hepatica/ /Málvirág/

9. *Anemone silvestris* L. /Erdel szellőrózsa Pápics/

10. *Clematis integrifolia* L. /Rétli iszalag/

11. *Clematis vitalba* L. /Erdel iszalag/

12. *Clematis recta* L. /Felálló iszalag/

13. *Ranunculus polyanthemus* L. /Sokvirágú boglárka/

14. *Ranunculus acer* L. /Rétli boglárka/

15. *Ranunculus ficaria* /*Ficaria verna* Huds./ /Salátaboglárka/

16. *Thalictrum flavum* L. /Sárga berkörő/

A vizsgált fajok taxonemiája

Általános a jellemvonásként elmondható, csaknem valamennyi mészkedvelő, főleg a nedvesebb helyeket szeretik. /Kivétel a *Consolida* és az *Anemone silvestris*, amelyek igen száraz helyen is virulnak/. A vizsgált fajok egész Európában gyakoriak, de akadnak köztük szűkebb területen élők is: a *Paeonia offic.* mecseki endémizmus, az *Aconitum moldavicum* pedig a Kárpátok területén él.

Részletes leíró rész:

Vizsgálataim során kerestem azokat a jellegzetességeket, amelyek a családra ill. az egyes fajokra jellemzők. Az eltérő sajátságokat indokolni törekedtem.

A stomaszám alakulása

A megvizsgált 16 faj leveleinél 9 hypo-, 7 amphystomatikus levéltípust találtam. Az amphystomatikus jelleg kifejezett az alábbi fajoknál: /fonákstoma: felszínstoma-stomahányad



*Hepatica nobilis* /56 : 3 = 18,6/

*Ranunculus acris* /108 : 3 = 36/

" *polyanthemos* /78 : 3 = 26/

Az *Anemone silvestris* /128 : 121 = 1,05/ csak kicsi az eltérés a fonák és fel-  
színteljeszám között.

Az *amphycymatus* levéljelleg a főnystruktúra jellegre jellemző. A felosztások-  
számok is nagy eltérést tapasztaltam. Míg a *Hepatica nobilis*-nél 3 számot találtam  
mm<sup>2</sup>-ként, az *Anemone silvestris* esetében ez a szám 11 volt.

A fonákon is nagy eltéréseket találtam a légzőnyílások számában : Az *Agrostis*  
sylvatica-nál 32, a *Thalictrum flavum*-nál 242 a mennyisége. A *Gentiana* belül is szem-  
bejövő eltérés van pl. a *Clematis recta*-nál 117, a *Cl. vitalba*-nál pedig csak 98 a fo-  
nákstomataszám egységnyi területen. Valószínű, hogy a népfenyén előknél több a stoma.  
/Pl. a *Clematis recta* erdei fajtájáról való volt./

A köráramoztatást is megvizsgáltam egy-két faj esetében, de lényeges differenciát nem  
tapasztaltam : *Asarum vulgare*-t a Mezősárból és a Zempléni heg-ből is begyűjtöttem,  
s mindkettőre 10-15 az eltérés a stomaszámában.

Stomaméretek :

A stomamagasság, - bár legelőbb esetekben hasonló - egyen esetekben mégis nagy kü-  
lönbségeket mutat. A hosszúság : szélesség arányának alakulása :

*Ranunculus polyanth.* /66 : 46 mikron/

*Helleborus foetidus* / 28 : 20 /

Előzőeknél a hosszúság kifejezett, míg az *Anemone hep.* esetében a stomák közel  
kör alakúak /46 : 44 a stomaméret./

Nagyságbeli eltérés : *Helleborus foetidus* / 28 : 20/

*R. poly.* /66 : 46/

Látni, hogy az egyes fajok ill. genuszok különböznek abban, van-e rágy nincs a fel-  
színen stoma. Ezenkívül a sejtalkarajosság is eltérő módon lehet. A *Ranunculus*  
*acris* közel kúszóalakú, egyenesen sejtellenes fel megkülönböztethető az *Anemone*  
*hepatica* erősen hullámosalt sejtjei. A *R. foetidus*-nak igen megnyúltak a sejtek. A  
sejtszélisége egészen más, mint az *Anemone silvestris*-é.

A stomálos felhámepidermiszeknél is nagy a különbség a karajosság fokában. Míg az  
*Asarum* enyhén hullámos sejtjeiből épül fel, a *Paeonia* esetében a sejt kétharmad része



meghaladó fogas hullámok láthatók, amelyeknek végei T-alakban kiszélesednek.

A Clematis vitabánál a hullám kihegyesedő, míg a Cl. integrifoliánál nem. A Paeonia és az Actaea sejtala hasonlítanak egy kissé, de az előbbinél igen gyakoriak az említett T-alakú kiszélesedések.

#### A szomszédsejtek alakulása :

A család jellemzője, hogy a stomahatársejtek nem különülnek el élesen a többi epidermissejtől, így nem beszélhetünk mellék-, hanem csak szomszédsejtekről. Az ilyen típusú stomák neve : haplocheil ciclikus.

Egyetlen kivétel a Helleborus foetidus, amelynél a zárósejteket két, egymástól nagyságban eltérő melléksejt határolja. Ez a haplocheil monociklikus típusú stoma.

A szomszédsejtek száma változó /2-8 között/, de az egyes genusoknál bizonyos számok dominálnak.

Helleborus odorus- 3-as dominál 50%-os gyakorisággal

R. polyanthemus- 4-es \* 54 %-os \*

R. acer 5-ös \* 62 % \*

R. ficaria 6-os 39 %-os /5-ös 50 %-ban/

A legnagyobb változatosságot a Paeonia mutatta, ahol 2-8 volt a határsejtek száma, míg a R. acernél csak 4-6 volt ez a szám.

#### A trichómák méretei :

A transpirációt befolyásoló trichomák is lényeges nagyságbeli eltérést mutatnak. Valamennyi egysejtű, elhelyezkedésük egyeseknél jellemző. Pl. Aconitum moldavicumnál a vastagabb erek mentén vannak csak szőrök.

Legkisebbek a szőrök : Actaea /180 mikron, Aconitum mold. 250/

Leghosszabb : Anemone hep. fonákon : 1 900 mikron.

Csak fonákon van szőr a Paeoniánál és Helleborus odorusnál. A legtöbbnél mindkét epidermisen előfordulnak, de olykor lényeges nagyságbeli különbséget mutatnak :

Anemone hep. fonákon : 1900 mikron

észínén : 450 mikron

#### Levél keresztmetszetek

A levélszerkezetben háromféle típust találtam a mezophyllum alakulása alapján :

1. Unifaciális levél : Actaea, itt a mezophyllum homogén, 5-6 sejtsorú /árnyékstruktúrással jelleget/

2. Unifaciális heterogén : Helleborus foetidus, /Itt mindkét epidermis alatt van palisád-parenchyma, ezek két-két sejtsor vastagok.



3. Bifaciális : A legtöbb ebbe a típusba tartozik : *Aconitumok*, *Clematidok*, *Ranunculusok* stb. Ebben az esetben a mezophyllum szívacs- és palisad-parenchymára különül.

A legtöbb stoma erősen kiálló árnyékstruktúrájú jellegű. A mezophyllumok általában nagy intercellulárisokkal vannak ellátva. A *Helleborus foetidus* esetében kör alakú légjáratok is megfigyelhetünk a levélnyalábokban. /Egy dorsális és egy ventrális üreg látható/.

#### Levélnyél szerkezetszel.

A változatosság itt is szembetűnő. A *Clematidok*nál enyhe dorsális bemélyedés vonul végig a nyélen, a *Consolidánál* ez V alakot mutat, míg a *Thalictrum flavum* esetében 6 szögletű a km-et. A legtöbb nyél belül üreges : *Thalictrum*, *R. acer*, *Clematis recta*. Ezeknél a cső -ely érvényesül, amely a szilárdítást szolgálja.

Másoknál nincs üreg : *Actaea*, *Clematis integrifolia* stb.

A nyalábok helyzete és száma is eltérő még genuson belül is : *Clematis recta* /17/, *Cl. integrifolia* /7/, előbbinél a nagyság is szembetűnően változatos.

A *Paeoniánál*, mint a magasabbrendű fánál, félkörben egy gyűrű alkotnak a szállítóelemek, amely másodlagos vastagodást mutat. A család nyalábtípusa : záródó.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a *Berberidaceae* családjában olyan anatómiai bélyegek találhatók a leveleknél, amelyek alkalmasak a genusok és legtöbb esetben még a fajok elkülönítésére is. A szöveten tehát jól tükrözi a morfológiai eltéréseket. A stoma-szám, az epidermis-sejtek karéjszáma, a mezophyllum szerkezete, a nyalábelrendeződés valamint a stomaszerkezet alakulása jó segédeszközként alkalmazhatók az egyes fajok elkülönítésében.

Láttuk, hogy a környezeti hatással van bizonyos mértékben a szerkezet alakulására.

Érdekesség a *Helleborus foetidus* előző sajtósága /stoma- és edénnyaláb szerkezet/.

A *Paeonia* szintén jelentős eltéréseket mutat /karéjszám, nyalábalakulás/, ami igazolja, jogos külön subfamiliába sorolni ezt a genusot.

Természetesen teljességre, tökéletességre nem törekedhettem, mert a lehetőségek bizonyos mértékben korlátozottak voltak. A tapasztalt eltérések természetesen csak bizonyos kritikával fogadhatók el. Alapoz biokémiai, élettani és egyéb vizsgálatok tudnák csak eldönteni a felmerült problémákat.

További célom, hogy még alaposabban megvizsgálom a család számomra hozzáférhető képviselőit és az elért eredményeket így jobban alátámaszthatom. A rokoncsaládok /*Berberidaceae*, *Nymphaeaceae*/ megvizsgálásával talán még filogenetikai kapcsolatokat



## IRODALOMJEGYZÉK

1. Soó-Jávorka : A magyar növényvilág kézikönyve
2. Hortobágyi-Jávorka : Növényhatározó /Bp. 1962./
3. Sárkány- Szalai : Növénytanai praktikum I. /Bp. 1957/
4. Sárkány Sándor : Növényismeret /Bp. 1960. jegyzet/
5. Maróti Imre : A páfránylevelű szöveti szerkezetének vizsgálata. . /Szeged. 1959/



Interpretációs módszerek és alkalmazásai az M-3, a NATIONAL ELLIOTT 803 B és a T2D elektronikus számológépekre /1/

Gyuris László

A gyakorlati alkalmazások szempontjából is szükséges a következő probléma megoldása: Adott két különböző típusú univerzális digitális számológép: A és B.  $P(A)$  legyen tetszőleges program A-ra. Konstruálnunk kell B-re olyan  $P(B)$  programot (interpretert), amely a következő tulajdonsággal rendelkezik: a  $P(B)$ -be táplálva keletkező B  $P(B)$  "gép" bármely  $P(A)$ -t végre tud hajtani A-hoz hasonlóan. Az A interpretálhatóságát B univerzális volta biztosítja, ezért elegendő a  $P(B)$  összeállításának módszereivel foglalkozunk. Továbbiakban két interpretációs módszert és azok alkalmazását vázolom.

1. Az analógias módszer és alkalmazása

Legyen  $p(A)$  egy utasításpéldány  $P(A)$ -ban,  $p'(A)$  ugyanez az utasítás formális címekkel.

A  $p(A)$ -hoz  $A$ -ban tartozó lényeges memóriatartalomról értjük a  $p(A)$ -ban szereplő címek és azok regiszterek tartalmát, amelyek vagy a  $p(A)$ -nak megfelelő művelet valamelyik komponensét vagy a  $p(A)$  végrehajtásakor keletkező eredményt tartalmazzák. Jelöljük ezt  $M_{p(A)}(A)$ -val. Hasonlóan beszélhetünk a  $p'(A)$ -hoz  $A$ -ban tartozó lényeges memóriatartalomról:  $M_{p'(A)}(A)$ . Az  $M_{p'(A)}(A)$ -ból és az  $M_{p(A)}(A)$ -ból kizárjuk a utasításregiszter és az utasítáaszámláló regiszter tartalmát.

Készítsünk B-re formális címekkel egy  $V_{p'(A)}(B)$  programot, amelyben a formális címek B azon rekeszeinek címei, amelyek az  $M_{p'(A)}(A)$ -ba tartozó rekeszek és regiszterek szerepét fogják játszani. E program egyetlen utasításból is állhat. Így definiálhatjuk a  $p'(A)$  hoz  $B$ -ben tartozó lényeges memóriatartalmat, mint a  $V_{p'(A)}(B)$ -ben előforduló formális címek tartalmát, jelöljük ezt  $M_{p'(A)}(B)$ -vel. Hasonlóan beszélhetünk  $V_{p(A)}(B)$ -ről és  $M_{p(A)}(B)$ -ről. A  $V_{p'(A)}(B)$  programnak olyannak kell lennie, hogy minden lehetséges  $p(A)$  utasításpéldányra fennálljon:

ha  $M_{p(A)}(A) = M_{p(A)}(B)$ , akkor a  $p(A)$ -t  $A$ -ban,

$V_{p(A)}(B)$ -t  $B$ -ben végrehajtva is teljesül:

$M_{p(A)}^*(A) = M_{p(A)}^*(B)$ . (Egal jelöljük a végrehajtás után keletkező lényeges memóriatartalmakat.)



A  $P_A(B)$ -t úgy kell összeállítanunk, hogy a  $B \sim P_A(B)$  "gép" a következőképpen működjék:

1.) Vegye sorra a  $p(A) \in P(A)$  utasításokat és minden (nem ugró) utasítás esetén hajtsa végre a hozzá tartozó  $V_{p(A)}(B)$ -t.

2. Ha ugró utasításhoz ér, akkor

a.) hajtsa végre a hozzá tartozó  $V_{p(A)}(B)$ -t, ha ilyen van (ugró utasítás nem vezérlésátadási funkciójának ellátása).

b.) feltételes ugrás esetén vizsgálja meg az (interpretált) feltétel teljesülését.

c.) az ugrócím tartalmát vegye a következő, így végrehajtandó utasításnak. Egészen speciális funkciójú utasítások (pl. az M-3 gép 57-es műveleti kódú utasítása, az NE 803 B gép B-modifikációs utasításai stb.) esetén még bizonyos vizsgálatokat kell elvégeznie  $B \sim P_A(B)$ -nek.

A  $P(A)$  programhoz A-ban ill. B-ben - tartozó lényeges memóriatartalom:

$$M_{P(A)}(A) = \bigcup_{p(A) \in P(A)} M_{p(A)}(A) \text{ ill. } M_{P(A)}(B) = \bigcup_{p(A) \in P(A)} M_{p(A)}(B)$$

Fentiek alapján könnyen belátható, hogy ha  $M_{P(A)}(A) =$

$M_{P(A)}(B)$ , akkor  $P(A)$ -t A-ban és  $P_A(B)$ -t  $P(A)$ -val együtt B-ben (azaz  $P(A)$ -t a  $B \sim P_A(B)$ -ben végrehajtva is fennáll:

$$M_{P(A)}(A) = M_{P(A)}(B).$$

Mivel a  $P(A)$ -nak A-ban történő végrehajtásakor keletkező eredmények beletartoznak az

$M_{P(A)}(A)$ -ba, a  $B \sim P_A(B)$  "gép"  $P(A)$ -t ugyanúgy végrehajtja, mint A.

Ezzel a módszerrel készítettem az NE 803 B-re egy szubrutint, amely az M-3 számológépet interpretálja.

A fenti  $V_{p(A)}(B)$  megadására nézzük a következő példát a szubrutinból:

Ha  $p^*(A) = 36$  a 0000 akkor a hozzá tartozó  $V_{p^*(A)}(B)$  program:

k.	30	a	:	45	k + 1
K+1	44	k+2	:	0	
K+2.	04	l+2	:	10	B
k+3.	41	k+4	:	40	k + 5
k+4	01	0	:	04	l+2
k+5	03	B	:	45	k+6
k+6	44	k+7	:	03	l+3
k+7	01	0	:	20	B



$$\left. \begin{aligned} (1+2) &= 4 \\ (1+3) &= 37\ 8191/77\ 8191 \end{aligned} \right\} \text{ konstansok.}$$

a és B az M-3 a című rekeszének és B-regiszterének megfelelően Elliott-rekeszek címét jelölik. Az M-3-as szavakat az NE 803 B rekeszeinek első 31 bitjén mint fixpontos számokat tároljuk, ezek értékre mindig megegyeznek (alakra esetleg nem) a megfelelő a M-3-as rekesz - ill. regisztertartalmakkal.

Az interpretáló szubrutin speciális, e célra készített input szubrutinnal (amely M-3-as programszalagról beolvassa az M-3-as programokat az NE 803 B-be az interpretációhoz szükséges formában), együtt 380 utasításból áll, ezen kívül 48 rekesz szükséges konstansok stb. számára.

## 2. A funkcionális módszer és alkalmazása

E módszernél nemcsak az A utasítás végrehajtásának eredményét, hanem az utasítások végrehajtási módját is figyelembe vesszük.

Legyen  $\theta_i$  az A egy felszöveges utasításának műveleti része. Bármely utasítás végrehajtásakor A először összehasonlításokkal eldönti: adott  $\theta_i$  esetén mely mikROUTASÍTÁSOKAT milyen sorrendben kell végrehajtani. MikROUTASÍTÁSON olyan funkció elvégzését értjük, amelyet az A egyetlen ütemben hajt végre.

A  $P_A(B)$ -nek tartalmaznia kell a mikROUTASÍTÁSOK értelmezését és azt, hogy az A utasításai hogyan épülnek fel ezen mikROUTASÍTÁSOKBÓL /A fenti összehasonlítások alapján)

## A T2D interpretációja az NE 803 B-n

Az interpreter 3 szubrutinból áll, összesen 1168 utasítást ill. utasítás-konstansot tartalmaz, konstansok stb. számára a 204 rekeszre van szükség. Elvégzi az adott formában felírt T2D-es programok beolvasását és az eredményeket a T2D-nek megfelelő formában nyomtatja ki.







# BENZILALKOHOL ÉS DIBENZILÉTER OXIDO-REDUKCIÓS ÁTALAKULÁSAINAK TANULMÁNYOZÁSA GŐZFÁZISBAN.

Agócs Pál  
V. évf. vegyész

A szerves kémiában sok olyan átalakulással találkozhatunk, melyben a hidrogén átrendeződik/diszproporcionálódik/ egy molekulán belül, vagy két molekula között. Az ilyen oxido-redukciós, dehidrohidrogénezési folyamatokat az irodalom jellegük szerint a következőképpen osztályozza :

1./ Intramolekuláris hidrogénátrendeződési folyamatok esetében, a hidrogén vándorlása egy molekulán belül, annak két funkciós csoportja között megy végbe.  
2./ Az intermolekuláris dehidro-hidrogénezése azon típusú, amelynél egyazon anyag molekulái között játszódik le a hidrogén átrendeződés, a szervert irodalom irreverzibilis katalízisnek nevezi.

3./ Különböző anyagok között is lejátszódhat dehidro-hidrogénezés. Ilyenkor az egyik anyag hidrogén donor, a másik pedig hidrogén akceptor.

Jelen előadásban azon kísérleti eredményeket fogom ismertetni, amelyeket a benzilalkohol intermolekuláris dehidratálásának, intermolekuláris dehidro-hidrogénezésének, valamint a dibenziléter intermolekuláris dehidro-hidrogénezésének tanulmányozása után kaptunk.

A folyamatokat folyamatos rendszerben  $\gamma$ -alumíniumoxid katalizátoron tanulmányoztuk. A dibenziléter bomlását - összehasonlítás szempontjából - kvarc felületén is vizsgáltuk. Ezenkívül vizsgáltuk a benzilalkohol átalakulását oxidatív körülmények között ólom-oxid katalizátoron.

A reakciók eredményeképpen keletkezett termékek mennyiségét vizsgáltuk a hőmérséklet függvényében. A hőmérséklet 200 és 600 C° között változtattuk. A beadagolandó anyagok térsűrűségét nem változtattuk, az előzetes kísérletek alapján 0,2 óra<sup>-1</sup> térsűrűséget találtunk a legmegfelelőbbnek.

A kísérleti eredményeket az I. táblázat tartalmazza. A táblázat tartalmazza a beadagolt anyag minőségét, az alkalmazott katalizátort, a folyamat hőfokát, a beadagolás sebességét / a térsűrűségét/, és a kapott reakciótermékek százalékos eloszlását.

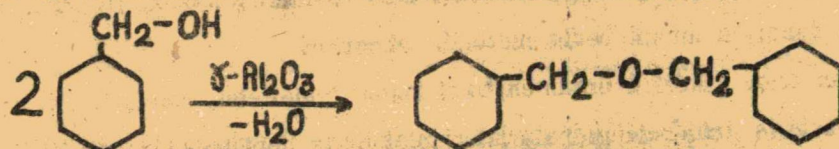
A kísérletek eredményeképpen, a reakcióteréből kilépő termék, a hőmérséklettől függő arányban benzol, toluol, benzaldehid, dibenzilétert és al nem alakult anyagot tartalmazott.



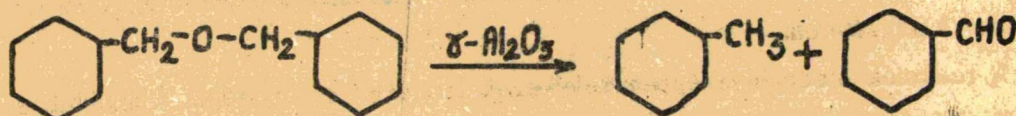
A reakciótermékben ezenkívül jelen van főleg magasabb hőmérsékleten jelentős mennyiségben, egy magas forráspontú anyag is. Mennyisége 500 C°-on 20 %. Ezen anyag minőségének és szerkezetének megállapításával bővebben nem foglalkoztunk, mivel az általunk tanulmányozott folyamat – a dehidro-hidrogénezés – lényegére nem gyakorolt hatást. Olvadáspontja a lóbszűrőben etanolból való átkristályosítás után 130–140 C° között huzódott. Ez egynél több anyag jelenlétére mutat. Az analízis adatai szerint:  $C_{13-14}H_{10}$  összegképletű, 150–170 közötti molekulasúlyú aromás szénhidrogének keveréke.

A kapott eredmények alapján a következőképpen képzelhető el a benzilalkohol átalakulása:

Az átalakulás első lépése az alumíniumoxid katalizátor hatására bekövetkező intermolekuláris dehidratáció, mely folyamat eredményeképpen két molekula benzilalkoholból egy molekula víz elhasadásával dibenziléter képződik:



E folyamat a hőmérséklet emelésével egyre jobb termeléssel megy és körülbelül 270 C°-nál mutat maximumot. Ezután a dibenziléter hozama rohamosan csökken és 400 C°-on már nem is szerepel a reakciótermékben. Ennek oka az, hogy magasabb hőmérsékleten a keletkező dibenziléter intramolekuláris dehidro-hidrogéneződést szenved, melynek eredményeképpen toluol és benzaldehid keletkezik:



A fenti folyamatokat párhuzamba hozhatjuk az alkoholokból kiinduló éter és dién képződéssel. Etilalkoholból alacsonyabb hőmérsékleten, alumíniumoxid katalizátoron dietiléter képződik, mely magasabb hőmérsékleten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátoron labilis. A rendszer stabilizálódási iránya az intramolekuláris dehidratáció, amelynek eredményeként etilén és víz keletkezik. A magas hőmérsékleten szintén labilis dibenziléter stabilizálódása csak az intramolekuláris dehidrohidrogéneződés irányában képzelhető el, hiszen olefin és víz képződése teljesen kizárt az  $\alpha$  és  $\alpha'$  helyen lévő aromás rendszer miatt.

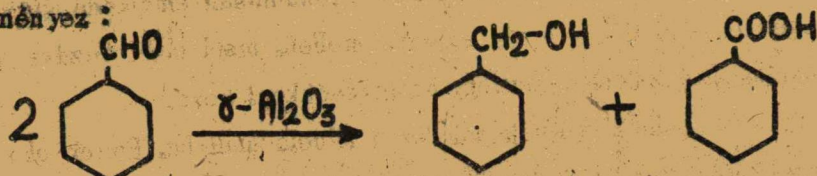
A reakciótermékek között megtalálható a benzol is, mely főleg magasabb hőmérsékleten jelentkezik és 500 C°-on eléri a 38 %-ot. Keletkezésére kétféle lehetőség van. Az egyik



az, hogy a benzaldehid az alkalmazott magas hőmérsékleten dekarbonileződik:

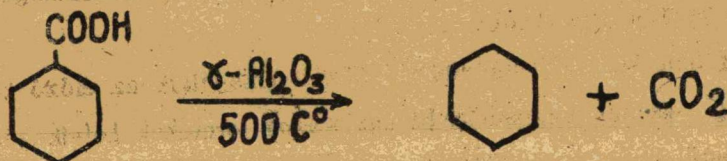


A másik lehetőség a benzaldehidnek a  $\gamma$ -aluminiumoxidkatalizátoron lejátszódó Cannizzaro-típusú oxido-redukciójában rejlik. Ezen reakciónál két molekula benzaldehid egy molekula benzilalkohol és egy molekula benzoosavval eredményez:



A benzoosav ezen körülmények között keletkezése pillanatában dekarboxileződik és így végeredményben benzolt kapunk. Ezen elképzelésünk helyességét benzaldehidnek és benzoosavnak az alkalmazott katalizátoron - a megfelelő hőfokon - való átalakulásának tanulmányozásával próbáljuk bizonyítani. /Lsd: 19. 20. kta./ Benzaldehid adagolása esetén a tolnol keletkezése csak oly módon képzelhető el, hogy a Cannizzaro reakció eredményeként képződött benzilalkoholból jön létre.

A benzoosavat  $500^\circ\text{C}$ -en átengedve a katalizátoron teljes mennyiségében dekarboxileződik:



A benzilalkohol átalakulását összefoglalóan az 1. ábra mutatja.

Ha a táblázatban lévő kísérleti eredményeket grafikusán ábrázoljuk, akkor az előbb elmondottak rajzbeli igazolását kapjuk. A grafikon

Y: a keletkezett termékekhozamát /g/ és

X: a hőmérsékletet jelenti.

Az egyes anyagokat a következő vonalak jelentik:

Benzilalkohol: -----

dibenziléter: -----

toluol: -----

benzaldehyd: -----

benzol: -----

magas hőmérséklet: -----

2. ábra:

A beadagolt benzilalkohol az alkalmazott  $0.2 \text{ órá}^{-1}$  levegősebesség esetén nem alakult át  $200^\circ\text{C}$  alatt, és mennyisége a hőmérséklet emelésével az átalakulás mértékének megfelel.



csökken. A dibenziléter hozam maximum görbe szerint változik, annak megfelelően, hogy magasabb hőmérsékleten  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$  fölött bekövetkezik az intramolekuláris dehidrohidrogénezés. E hőmérsékletnél van a dibenziléter hozam maximuma és itt még más termékek keletkezését nem figyeltük meg. A hőmérsékletet emelve a dibenziléter hozama csökken és  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál már a termékek között nem található meg mivel ezen hőfoknál már teljes egészében bekövetkezik bomlása.

A toluol és benzol a hőmérséklet növekedésével rohamosan emelkedő görbét adnak. A két görbe egészen  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig megy egymás mellett, majd innét kezdve a toluol telítési görbét mutat, a benzaldehid görbéje pedig csökkenni kezd.

Látható, hogy a benzaldehid görbéje mindig a toluolé alatt fut. Ennek oka a benzaldehid Cannizzaro-típusú oxidó-redukciója, melynek eredményeképpen keletkező benzoessavból benzol és benzilalkoholból pedig - dibenziléteren keresztül - toluol és benzaldehid jönni létre. Így a hőmérséklet emelésével az alacsony forráspontú frakciók mennyisége a benzaldehid rovására megnő. A benzaldehid görbéjének éles töréséhez az ugyanakkor lejátszódó dekarbonilezési reakció is számottevően hozzájárul.

Végeredményben a benzilalkohol a  $\gamma$ -aluminiumoxid katalizátoron első lépésben dibenziléterre dehidratálódik, amely intramolekuláris dehidrohidrogénezés eredményeképpen toluolt és benzaldehidet ad. A benzaldehid ezután másodlagos folyamatok eredményeképpen benzolt szolgáltat.

A dibenziléter bomlását  $300$  és  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  között vizsgáltuk az előző kísérletnél alkalmazott minőségű  $\gamma$ -aluminiumoxidon. Itt ugyanazon termékek keletkezését észleltük, mint a benzilalkoholnál  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  felett. A dibenziléter bomlásának első lépése az intramolekuláris dehidrohidrogénezés, melynek eredménye toluol és benzaldehid. A másodlagos folyamatok teljesen megegyeznek azokkal az átalakulásokkal, amelyeket a benzilalkoholnál már tárgyaltunk.

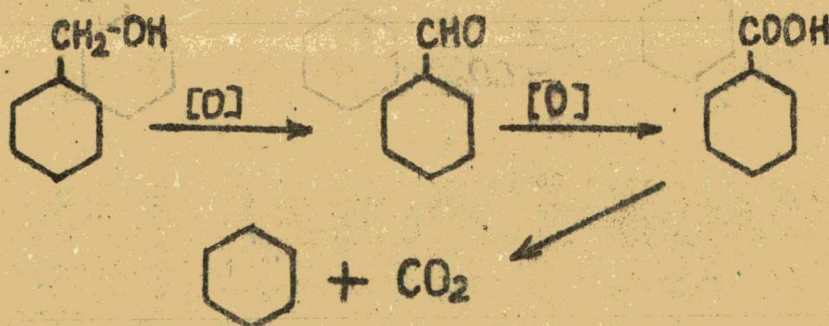
A benzilalkohol intermolekuláris dehidrohidrogénezése mechanizmusának megközelítése céljából vettük fel a 3. ábrát, melyen együtt ábrázoltuk a benzilalkohol és dibenziléter aluminiumoxid katalizátoron történő oxidó-redukciójának eredményeit. Mint látható a görbék is igazolják azt a feltevésünket, hogy az aluminiumoxid - mint dehidratáló katalizátor - jelenlétében lejátszódó dehidrohidrogénezés dibenziléteren fut keresztül. A teljes értékű bizonyítást benzilalkoholnak  $\text{C}^{14}$ -el jelzett dibenziléter jelenlétében végzett dehidrohidrogénezésének tanulmányozásával nyerhetjük. /Hasonló módon bizonyították Balandin és munkatársai az alifás alkoholokból kiinduló éter és olefin képződésének mechanizmusát./



Az olefin mind az alkoholból közvetlenül, mind közvetve az éterből is keletkezik. Alumíniumoxid katalizátornak a dibenziléter bomlására vonatkoztatott katalitikus hatásának megállapítása céljából tanulmányoztuk a dibenziléter termikus bomlását kvartzfelületen. A bomlás  $0.2 \text{ órá}^{-1}$  térsűrűség esetén csak  $450^\circ \text{C}$ -en felett indul meg.  $500^\circ \text{C}$ -on a dibenziléternek még csak 20 %-a bomlott el.  $500^\circ \text{C}$ -on indul meg a benzaldehid dekarboxilezése, jóval kisebb sebességgel, mint alumíniumoxid katalizátoron.  $600^\circ \text{C}$ -on még 15 % benzaldehid van jelen a rendszerben, ugyanakkor toluolból 35 %. Benzol mennyisége  $600^\circ \text{C}$ -on 20 %. A termikus bomlásnál keletkező magas forráspontú anyag nem mutatkozik azonban az alumíniumoxid katalizátor jelenlétében kapott anyagokkal.

Kísérleteket végeztünk benzilalkoholnak oxidatív körülmények között lejátszódó átalakulásának tanulmányozására. Katalizátorként ólomoxidot  $\text{Pb}_2\text{O}_4$  használtunk. E katalizátorral egy másik, szintén egyetemünkön dolgozó kutatócsoport foglalkozik, akik a katalizátornak furfurok és furfuralkoholra való hatását vizsgálják. Érdekesnek tartottuk a katalizátort kipróbálni benzilalkoholra is, mivel a furfuralkohollal azonos típusú rendszerrel van szó.

A kísérletek eredményei azt mutatják, hogy a benzilalkohol ólomoxid katalizátoron  $300\text{--}330^\circ \text{C}$ -on/ benzol, toluol és benzaldehidet szolgáltatva alakul át. A termékben nagyobb százalékkal szerepel a benzol, mint alumíniumoxid esetén, annak megfelelően, hogy itt a fő reakcióirány a benzilalkohol oxidatív dekarboxileződése:

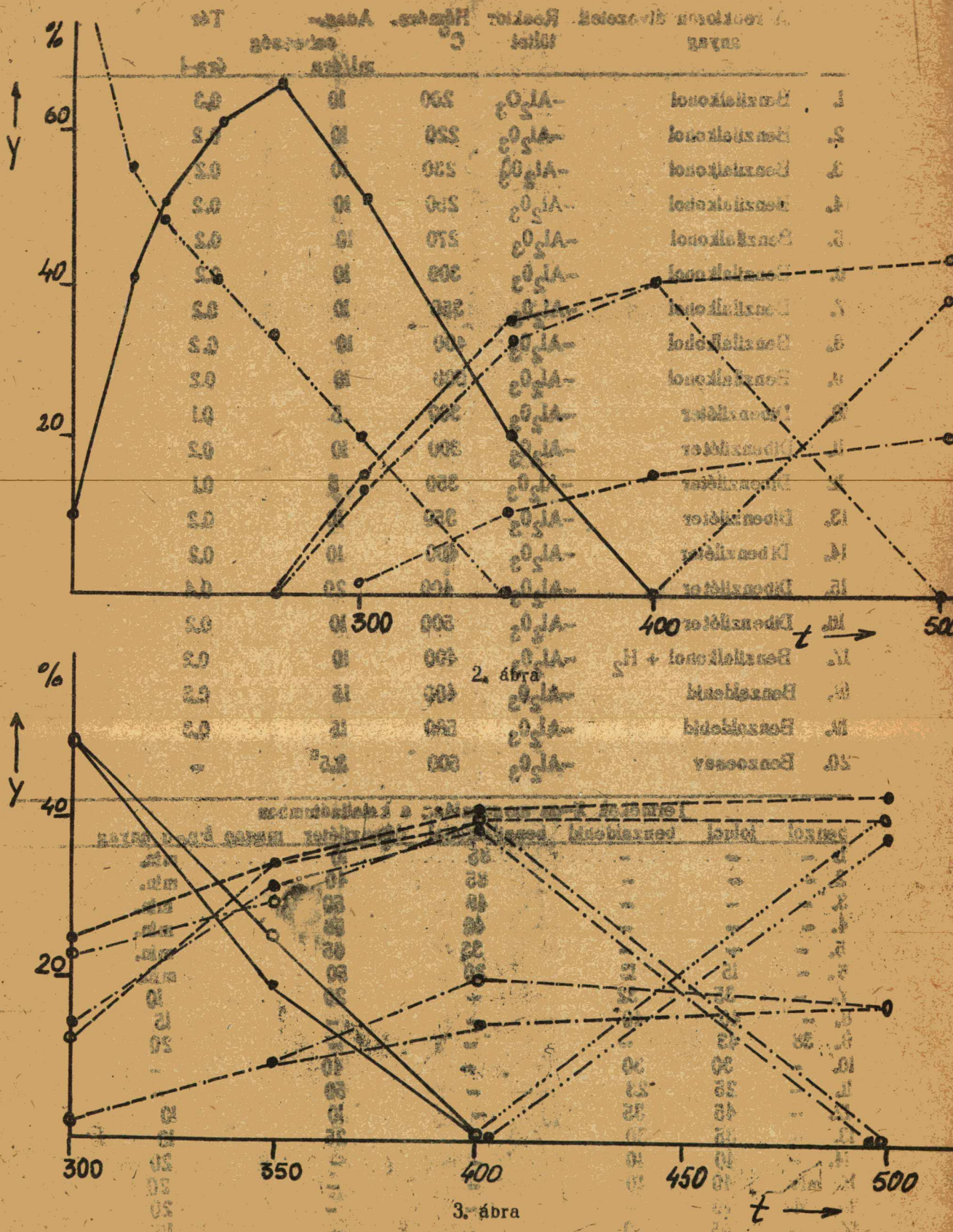


A termékben jelenlévő toluol azonban csak úgy tudjuk magyarázni, hogy feltételezzük az ólomoxid - oxidatív tulajdonságai mellett - rendelkezik az alumíniumoxidhoz hasonlóan dehidratáló tulajdonsággal és így rajta a benzilalkohol egy része ugyanúgy, mint az alumíniumoxidon intermolekuláris dehidro-ahidrogénezési szerrend.









3. ábra



L. Táblázat

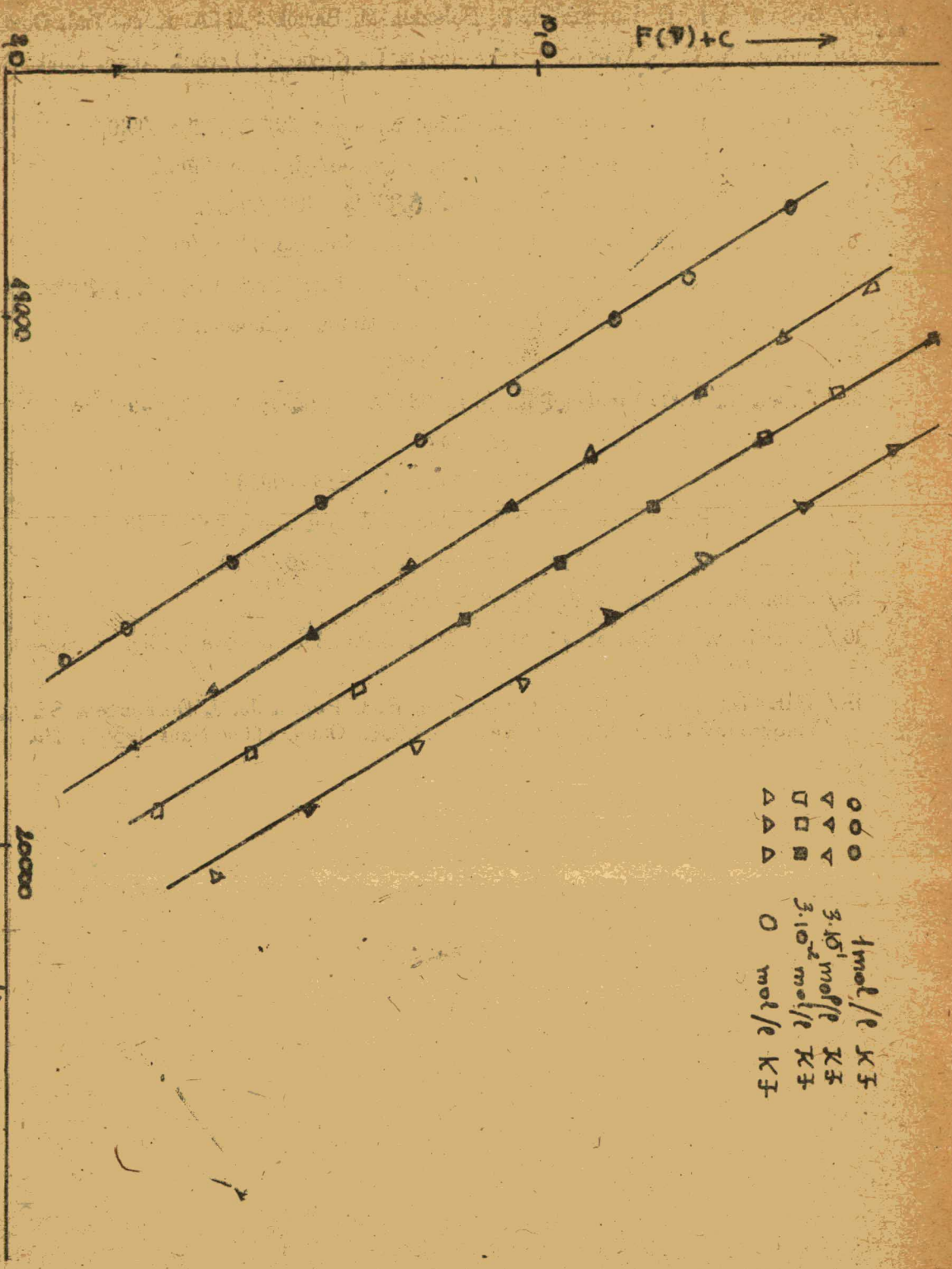
	A reaktoron átvezetett anyag	Reaktor töltet	Hőmérs. C°	Adag-sebesség ml/óra	Tér óra-1
1.	Benzilalkohol	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	10	0.3
2.	Benzilalkohol	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	220	10	0.2
3.	Benzilalkohol	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	230	10	0.2
4.	Benzilalkohol	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	10	0.2
5.	Benzilalkohol	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	270	10	0.2
6.	Benzilalkohol	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	10	0.2
7.	Benzilalkohol	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	10	0.2
8.	Benzilalkohol	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	10	0.2
9.	Benzilalkohol	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	10	0.2
10.	Dibenziléter	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	5	0.1
11.	Dibenziléter	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	10	0.2
12.	Dibenziléter	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	5	0.1
13.	Dibenziléter	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	10	0.2
14.	Dibenziléter	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	10	0.2
15.	Dibenziléter	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	20	0.4
16.	Dibenziléter	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	10	0.2
17.	Benzilalkohol + H <sub>2</sub>	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	10	0.2
18.	Benzaldehid	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	15	0.3
19.	Benzaldehid	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	15	0.3
20.	Benzoesav	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	2.5 <sup>u</sup>	-

Termékek % -os megoszlása a katalizátumban

benzol	toluol	benzaldehyd	benzilalkohol	dibenziléter	magas fr.-u anyag
1.	-	-	85	10	min.
2.	-	-	85	40	min.
3.	-	-	48	50	min.
4.	-	-	40	58	min.
5.	-	-	33	65	min.
6.	-	15	20	50	min.
7.	-	35	-	20	10
8.	-	40	-	-	15
9.	38	43	-	-	20
10.	-	30	-	40	-
11.	-	25	-	50	-
12.	-	45	-	10	10
13.	-	35	-	25	10
14.	-	40	-	-	20
15.	min.	40	-	-	20
16.	40	40	-	-	20
17.	-	45	-	-	15
18.	-	-	100	-	-
19.	45	15	35	-	min



1 mol/l KJ  
 3 · 10<sup>-2</sup> mol/l KJ  
 3 · 10<sup>-2</sup> mol/l KJ  
 0 mol/l KJ



3. ábra. A konstans glicerin és változó KJ koncentrációjú oldatokból számított Selyepanov egyenletek



- 1./ Sujkin, N. I., Ö. Kovács, I. F., Belszkij, M. Bartók : MTA. Kém. Tud. Oszt. Közl.
- 2./ Sujkin, N. I., B. Martók, I. F., Felszkij, Ö. Kovács : Izveszt. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. khim. nauk.
- 3./ Sabatier, P., A. Moilhe : Ann. Chim. physique /9/ 20, 298 /1910/.
- 4./ Sabatier, P., M. Murat : Ann. Chim. /France/ 4, 253 /1915/.
- 5./ Tetern, V. K : J. Gen. Chem. (U.S.S.R) 15 109 /1945/.
- 6./ Adkins, H. K., Folkers : J. Amer. Chem. Soc. 53, 1420 /1931/.
- 7./ Zelinszkij, N. D., I. L. Gluka : Zhur. Rus. Fiz. Khim. Obsach. 43, 1084 (1911)
- 8./ Dolgov, B. N. : Katalizis a szerves kémiában, Leningrád, 1958.
- 9./ Cammizáro, St. : Annalen 92 113 /1854/
- 10./ Lowe, C. W. : Annalen 241, 374. /1887/.
- 11./ Odde, I. : Gazzetta 31 I. 367 /1901/
- 12./ Lashman, A. : J. Amer. Chem. Soc. 45 2358 /1923/.
- 13./ Mastagli, P., G. Austerweil, E. Dubois : Compt. rend. 232 1848 /1951/.
- 14./ Paul, R. : Bull. Soc. Chim. France /5/ 2 2220 /1953/
- 15./ Paul, R. : Compt. rend. 200 1118 /1935/
- 16./ Szultánov, A. Sz., M. F., Abidova, V. A. Maszlennynova : Zhur. obshchei khim. 28, 187 /1958/
- 17./ Balandin, A. A., G. V. Iszaguljane, E. I. Popov, Ju. I. Derbencev, Sz. L. Vinogradov : Izveszt. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk 1958, 223.



# INVARIÁNS VALÓSZÍNÜSÉGI NYOMOPERÁCIÓKRÓL

Szász József  
III. évf. matematikus  
Bevezetés<sup>x</sup>

J. R. Blum és D. L. Hanson // dolgozatukban bebizonyítják a következő mérték-  
méleti tételt: Ha  $\Omega$  totális halmaz,  $\mathcal{A}$  az  $\Omega$  fölött definiált  $\sigma$ -al-  
gebra,  $T$   $\Omega$ -nak valamely mérhető invertálható <sup>xx)</sup> transzformációja,  $\mu$  és  $\nu$   
pedig  $\mathcal{A}$ -n definiált,  $T$ -re nézve invariáns,  $\mathcal{A}$   $T$ -re vonatkozóan fix elemein  
meg egyező valószínűségi mértékek, akkor  $\mu = \nu$ . Ennek a tételek a felhasznál-  
lásával kimutatták, hogy az  $\mathcal{A}$ -n definiált,  $T$ -invariáns valószínűségi mértékek  
konvex halmazának extrémális pontjai éppen a  $T$ -ergodikus mértékek. Utóbbi eredmé-  
nyüktől indítva, a  $T$ -invariáns valószínűségi mértékek ergodikus mértékek szerinti di-  
rekt integrálfelbontását is elvégzik, legalább is abban az esetben, amikor  $\Omega$ ,  $\mathcal{A}$   
és  $T$  olyan, hogy ha valamely invariáns  $\mathcal{A}$ -oneli halmazon minden ergodikus mérték  
eltűnik, akkor minden invariáns valószínűségi mérték is eltűnik ezen a halmazon. Ez a  
feltétel azonban természetese, mivel az integrálfelbontás létezése maga után vonja ennek  
a teljesülését.

Jelen dolgozatban Blum és Hansen tételeinek analogonját bizonyítjuk be abban az esetben,  
amikor az  $\mathcal{A}$  szerepét egy  $\mathcal{A}$  /véges/ Neumann-algebra,  $T$ -ét  $\mathcal{A}$  automorfi-  
musainak valamely  $G$  kommutatív csoportja, az invariáns valószínűségi mértékek sze-  
repét pedig  $\mathcal{A}$   $G$ -invariáns valószínűségi nyomoperációjával veszik át. Az első tétel  
analogonját általánosabban, totális  $\mathcal{A}$  Neumann-algebrára és azon definiált  
 $\mathcal{A}_1 + \dots + \mathcal{A}_n$ -on a gyenge topológiában folytonos lineáris formákra is bebizonyítjuk.

A dolgozat első pontjában a 2. pontban felhasználásra kerülő fogalmakat és tételeket is-  
mertetjük, a 2. pont saját eredményeinket tartalmazza.

A dolgozatban az absztrakt mérték- és integrálméletet továbbá a funkcionálanalízis alap-  
vető fogalomalkotásait és tételeit ismertnek tételezzük fel.

x) Az itt szereplő, a Neumann-algebrák elméletében használatos fogalmak meghatározásait  
lásd az I. pontban!

xx)  $T$   $\Omega$  mérhető invertálható transzformációja, ha  $\Omega$  -t kölcsönösen egy-  
értelmű módon képezi le önmagára, és inverzével együtt mérhető.

xxx) Legyen  $m$  egy pozitív valós szám,  $H$  Hilbert-tér,  $T$  pedig  $H$  korlátos  
operátorainak valamely halmaza. A továbbiakban  $T^+$  pozitív  $T$   $-m$ -né-  
nem nagyobb normájú elemeinek a halmazát,  $T_m^+$  pedig  $T^+ \cap T_m$ -el  
jelöljük.



# 1. Alapvető fogalmak és tételek a Neumann-algebrák elméletében

Az ebben a pontban ismertetett fogalmakat és tételeket a 2. pontban hivatkozás nélkül fogjuk felhasználni.

Jelöljön  $\mathcal{H}$  a továbbiakban lerögzített, tetszőleges komplex Hilbert-teret,  $\mathcal{B}(\mathcal{H})$  pedig legyen  $\mathcal{H}$  összes (az egész térben értelmezett) korlátos lineáris operátorainak a halmaza.

$\mathcal{A}(\mathcal{H})$  tetszőleges  $\mathcal{M}$  részhalmaza esetén jelölje  $\mathcal{M}' = \{x' \mid x \in \mathcal{M}\}$  kommutánsát, vagyis azoknak az operátoroknak a halmazát  $\mathcal{B}(\mathcal{H})$ -ből, amelyek felcserélhetők  $\mathcal{M}$  minden elemével. Legyen  $\mathcal{M}^{(n)} = (\mathcal{M}^{(n-1)})'$ ,  $\mathcal{C}_n = 2, 3, \dots$  és  $\mathcal{M}^{(2)} = \mathcal{M}''$ .

Először definiáljuk a Neumann-algebra fogalmát.

1.1. Definíció.  $\mathcal{A}(\mathcal{H})$  elemének olyan, az egységoperátort tartalmazó,  $\mathcal{A}$  részhalmazát, amely bármely két elemével együtt azok lineáris kapcsolatát, szorzatát, bármely elemének adjungáltját is tartalmazza. Neumann-algebrának nevezzük, ha teljesül rá a következő, egymással páronként ekvivalens, öt feltétel:

- (1)  $a = a''$ ;
- (2) (II. (2'))  $\mathcal{A}(\mathcal{H}, a_1)$  a gyenge topológiában zárt;
- (3) (III. (3'))  $\mathcal{A}(\mathcal{H}, a_1)$  az erős topológiában zárt.

Neumann-algebrára egyszerű példa  $\mathcal{B}(\mathcal{H})$ . Ha  $\mathcal{A}$  Neumann-algebra, akkor  $a'$  és  $a'' = a \cap a'$ , ami nem más, mint  $a$  és  $a'$  közös centruma, azaz. Általánosabban, akárhány Neumann-algebra metszete is Neumann-algebra.

Neumann-algebrákra érvényes a következő két állítás.

1.1. Lemma. Egy  $\mathcal{A}$  Neumann-algebra minden eleme előáll  $a^+$  elemeinek lineáris kombinációjaként.

1.2. Lemma. Egy  $T \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$  önadjungált operátor akkor és csak akkor tartozik bele egy  $\mathcal{A}$  Neumann-algebrába, ha spektrálseregének minden eleme beletartozik  $\mathcal{A}$ -ba.

Most rátérünk a pozitív lineáris forma fogalmának ismertetésére.

1.2. Definíció. Egy  $\mathcal{A}$  Neumann-algebrán definiált  $\varphi$  lineáris formát pozitívnak nevezzük  $\mathcal{A}$ -n, ha teljesül a  $\varphi(T) \geq 0$  egyenlőtlenség bármely  $a^+$ -beli  $T$  operátorra.

x) Az III. szereplő fogalmakra vonatkozóan lásd /2/-t!



A normális pozitív lineáris forma definíciója a következő

**1.3. Definíció.** Egy  $\mathcal{A}$  Neumann-algebrán értelmezett  $\varphi$  pozitív lineáris formát normálisnak nevezünk, ha  $\mathcal{A}$  bármely,  $T$  legkisebb felad körülatl rendelkező, fellelt irányított  $\mathcal{F}$  részhalmaza esetén teljesül a  $\varphi(T) = \sup_{S \in \mathcal{F}} \varphi(S)$  egyenlőség.

Pozitív lineáris formákra fennáll a következő

**1.4. Tétel.** Egy  $\mathcal{A}$  Neumann-algebrán értelmezett pozitív lineáris formára vonatkozóan a következő feltételek ekvivalensek:

- (i)  $\varphi$  normális;
- (ii)  $\varphi$   $a$ -en gyengén folytonos;
- (iii)  $\varphi$   $a$ -en erősen folytonos.

Ki lehet mutatni, hogy egy  $\mathcal{A}$  Neumann-algebrán értelmezett  $\varphi$  normális pozitív lineáris forma esetén  $\mathcal{A}$  azon projekció között, amelyeken  $\varphi$  zérus értéket vesz fel, van maximális, és ezzel  $\varphi$  minden olyan zéróhelye, amely egyben projekció is, összehasonlítható. Jeleljük ezt az egyértelműen meghatározott maximális projekciót  $F_\varphi$ .

**1.5. Definíció.** E  $\varphi = 1 - F_\varphi$   $\varphi$  tartójának nevezzük.

Most bevezetjük a valószínűségi nyomoperáció fogalmát.

**1.6. Definíció.** Egy  $\mathcal{A}$  Neumann-algebrán értelmezett  $\varphi$  normális pozitív lineáris formát valószínűségi nyomoperációnak nevezünk, ha teljesülnek a következő feltételek:

- (i)  $\varphi(1) = 1$
- (ii)  $\varphi$  invariáns, vagyis ha  $U \in \mathcal{A}$  unitér,  $T$  pedig  $\mathcal{A}$  tetszőleges eleme, akkor fennáll a  $\varphi(UTU^{-1}) = \varphi(T)$  egyenlőség.

A továbbiakban fontos lesz számunkra a következő

**1.7. Tétel.** Legyen  $\mathcal{A}$  Neumann-algebra,  $T$  pedig  $\mathcal{A}$  eleme. Ekkor az  $UTU^{-1}$  alakú operátorok egyenletesen zárt konvex húrja, ahol  $U \in \mathcal{A}$  tetszőleges unitér eleme, legalább egy  $T$  elemében metszi  $\mathcal{A}$ -t.

Ennek a tételnek a felhasználásával az 1.4. Tételből következik, hogy minden  $\mathcal{A}$ -n definiált valószínűségi nyomoperációra fennáll a  $\varphi(T) = \varphi(T)$  egyenlőség. Bizonyítván rátérünk a  $\ast$ -automorfizmus fogalmának meghatározására.

**1.8. Definíció.** Egy  $\mathcal{A}$  Neumann-algebra önmagára való kölcsönösen egyértelmű  $\theta$  leképezését  $\mathcal{A}$   $\ast$ -automorfizmusának nevezzük, ha



(I)  $\theta$   $\mathcal{A}$  lineáris leképezése.

(II) Ha  $T, S \in \mathcal{A}$ , akkor  $\theta(ST) = \theta(S) \theta(T)$ .

(III) Ha  $T \in \mathcal{A}$  akkor  $\theta(T^*) = 1/\theta(T)^*$

A továbbiakban  $\theta$ -automorfizmus helyett csak automorfizmusai mondunk.

Legyen  $\mathcal{A}$  Neumann-algebra és  $\theta \in \mathcal{A}$  automorfizmusa. Könnyű belátni, hogy akkor  $\theta^{-1}$  is automorfizmus, továbbá azt is, hogy  $\theta \in \mathcal{A}$  pozitív operátorral pozitívokba, önadjungált operátorokba önadjungáltba, projekciókat pedig projekciókba visz át.

Az automorfizmusok topológiai tulajdonságaira vonatkozik a következő

1.3. Tétel. Legyen  $\mathcal{A}$  Neumann-algebra,  $\theta$  pedig  $\mathcal{A}$  automorfizmusa. Ekkor

$\theta$  folytonos  $\mathcal{A}_1$ -en,  $\mathcal{A}_1$  gyenge topológiájában, s az erős topológiában is.

A 2. pontban invariáns valószínűségi nyomoperációkat fogunk vizsgálni. Egy  $\mathcal{A}$  Neumann-algebra és annak  $\theta$  automorfizmusa esetében  $\mathcal{A}$ -nak egy  $\varphi$  valószínűségi nyomoperációját invariánsnak nevezzük  $\theta$ -val szemben, ha bármely  $T \in \mathcal{A}$  esetében

$$\varphi(T) = \varphi(\theta(T)).$$

## 2. Tétel invariáns valószínűségi nyomoperációkra

Legyen  $\mathcal{A}$  lokális Neumann-algebra,  $\mathcal{G}$   $\mathcal{A}$  automorfizmusainak valamely kommutatív csoportja, és jelöljük  $\mathcal{R}$ -rel azoknak az  $\mathcal{A}$ -n értelmezett  $\mathcal{A}_1^+$ -an gyengén folytonos lineáris formáknak a halmazát, amelyek invariánsak  $\mathcal{G}$ -vel (vagyis  $\mathcal{G}$  minden elemével) szemben. Ekkor fennáll a következő

2.1. Tétel. Bármely  $\mathcal{A}$ -beli  $T$  operátorhoz található legalább egy olyan  $\mathcal{G}$ -invariáns  $\mathcal{R}$  operátor  $\mathcal{A}$ -ban, amelyre fennáll a  $\varphi(T) = \varphi(T \theta)$  egyenlőség bármely  $\varphi$  elemére

Bizonyítás. Mivel  $\mathcal{A}$  minden eleme előáll  $\mathcal{A}_1^+$ -beli elemek lineáris kombinációjaként, a tétel bizonyításánál szerítkozhatunk csupán  $\mathcal{A}_1^+$ -beli  $T$  operátorokra.

Legyen  $\theta$  a  $\mathcal{G}$  csoport  $T$  pedig  $\mathcal{A}_1^+$  lokális elem, és vegyük  $\mathcal{A}_1^+$ -ből a  $T_n = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} \theta^i(T)$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) operátorokat. Nyilván  $\varphi(T_n) = \varphi(T)$  ( $\varphi \in \mathcal{R}$ );  $n = 1, 2, \dots$ ). Továbbá egyszerű számolás után adódik, hogy

$$\theta(T_n) - T_n = \frac{1}{n} [\theta^n(T) - T], \text{ tehát}$$

$$(I) \quad \|\theta(T_n) - T_n\| \leq \frac{2}{n}.$$

Ha a  $\{T_n\}_{n=1}^{\infty}$  sorozatnak csupán véges sok különböző tagja van, akkor létezik egy olyan  $\{T_k\}_{k=1}^{\infty}$  részsorozata, amely csupa azonos tagból áll. Ekkor /1/ szerint



$$\| \theta(T_{n_1}) - T_{n_1} \| = \| \theta(T_{n_k}) - T_{n_k} \| \leq \frac{2}{n_k} \quad \text{ebből viszont, ha}$$

$k \rightarrow \infty$ , az következik, hogy  $\| \theta(T_{n_1}) - T_{n_1} \| = 0$ , vagyis  $\theta(T_{n_1}) = T_{n_1}$ . Nyilván fennáll  $\varphi(T) = \varphi(T_{n_1})$  ( $\varphi \in \mathcal{R}$ ) egyenlőség is.

Ha a  $\{T_n\}_{n=1}^{\infty}$  sorozatnak végtelen sok különböző tagja van, akkor -mivel  $\mathcal{A}_1^+$  a gyenge topológiában kompakt - a sorozat tagjaiból alkotott halmaznak van  $\mathcal{A}_1^+$ -ben legalább egy torlódási pontja. Legyen  $T_\theta$  egy ilyen torlódási pont, és legyen  $\{A_L\}_{L \in I}$  az  $I$  feléle irányított indexhalmazon definiált, a  $\{T_n\}_{n=1}^{\infty}$  sorozat  $T_\theta$ -től különböző tagjaiból alkotott,  $T_\theta$ -hoz a gyenge topológiában konvergáló sorozat jelekkel:

$$(2) \quad A_L \rightarrow T_\theta, \quad A_L \neq T_\theta \text{ és } A_L = T_n \text{ (valamely } n\text{-re)} \quad (L \in I)$$

(2)-ből következik, hogy minden  $k$  természetes számhoz található olyan  $L(k)$  index  $I$ -ben, amelyre teljesül, hogy  $A_L \neq T_k$ , ha  $L > L(k)$ . Ellenkező esetben ugyanis, mint az könnyen belátható, létezne olyan  $L \in I$  index, amelyre  $A_L = T_k$ . Legyen most  $\varepsilon$  tetszőleges pozitív szám,  $n(\varepsilon)$  pedig egy olyan természetes szám, amelyre  $\frac{2}{n(\varepsilon)} < \varepsilon$ . Vegyünk egy olyan  $L(\varepsilon) \in I$  indexet, amely nagyobb az  $L(1), \dots, L(n(\varepsilon))$  indexek mindegyikénél. Ha most  $L > L(\varepsilon)$ , akkor  $A_L \neq T_k$ , ha  $k \leq n(\varepsilon)$ , így (1) szerint  $\| \theta(A_L) - A_L \| < \varepsilon$ . Tehát, mivel  $\varepsilon$  tetszőleges volt  $\| \theta(A_L) - A_L \| \rightarrow 0$ , így még inkább  $\theta(A_L) - A_L \rightarrow 0$ , ennek alapján viszont igaz a  $\theta(A_L) \rightarrow T_\theta$  limeszre, amiből  $\theta(T_\theta) = \theta(\lim A_L) = \lim \theta(A_L) = T_\theta$ .  $\mathcal{R}$  elemeinek  $\mathcal{A}_1^+$ -ben való gyenge folytonosságából következik a  $\varphi(T) = \varphi(T_\theta)$  ( $\varphi \in \mathcal{R}$ ) egyenlőség.

Eddig azt bizonyítottuk be, hogy  $\mathcal{G}$  tetszőleges  $\theta \in \mathcal{A}_1^+$  bármely  $T$  eleméhez van olyan  $T_\theta$  operátor  $\mathcal{A}_1^+$ -ből, amely  $\theta$ -val szemben invariáns, és  $\varphi(T) = \varphi(T_\theta)$ , ha  $\varphi \in \mathcal{R}$ .

Legyen most  $\theta' \in \mathcal{G}$ -nek egy másik automorfizmusa.

Könnyen belátható, hogy a  $T_\theta, \theta' = (T_\theta) \theta'$  operátorok bármelyike, vagyis azok amelyek az előbb megadott konstrukciókkal adódnak, mind  $\theta$ -val, mind  $\theta'$ -vel szemben invariáns, továbbé nyilvánvaló, hogy  $\varphi(T) = \varphi(T_\theta \theta')$ , ha  $\varphi \in \mathcal{R}$ . Ebből egyszerű megfontolások után teljes indukcióval következik, hogy ha  $\theta_1, \dots, \theta_n$  a  $\mathcal{G}$  csoport véges sok automorfizmusa és  $T \in \mathcal{A}_1^+$ , akkor van olyan  $T_{\theta_1, \dots, \theta_n}$  elem  $\mathcal{A}_1^+$ , amely invariáns ezen véges sok automorfizmus bármelyikére, és  $\varphi(T) = \varphi(T_{\theta_1, \dots, \theta_n})$ , ha  $\varphi \in \mathcal{R}$ .



Az eddig elmondtakból tételünk már könnyen levezethető. Legyen ugyanis  $\theta$  a  $\mathcal{G}$  csoport,  $T$  pedig  $\mathcal{A}_1^+$  tetszőleges eleme, és tekintsük rögzített  $T$  mellett azoknak az  $A \in \mathcal{G}$  (T) operátoroknak a halmazait, amelyek benne vannak  $\mathcal{A}_1^+$ -ben, invariánsak  $\theta$ -val szemben, és igaz rájuk a  $\varphi(T) = \varphi(A \theta(T))$  egyenlőség, ha  $\varphi \in \mathcal{R}$ . Ezek a halmazok minden  $\theta$ -ra  $\mathcal{A}_1^+$ -ben gyengén zártak, és a fentebb mondottak szerint centrális rendszert alkotnak, tehát az összes ilyen halmaznak van legalább egy közös  $T \in \mathcal{G}$  pontja. Ez azt jelenti, hogy van  $\mathcal{A}_1^+$ -ben legalább egy olyan  $T \in \mathcal{G}$  operátor, amely invariáns  $\mathcal{G}$ -vel szemben és  $\varphi(T) = \varphi(T \theta)$ , ha  $\varphi \in \mathcal{R}$ . Ezzel tételünket bebizonyítottuk.

A 2. 1. tételből következik az alábbi

2.2. Tétel. Ha  $\varphi_1$  és  $\varphi_2 \in \mathcal{R}$  elemek, és  $\varphi_1 = \varphi_2$   $\mathcal{G}$ -invariáns projekción, akkor  $\varphi_1 = \varphi_2$  bizonyított. Könnyen belátható, hogy  $\mathcal{A}$  bármely  $T$  önadjungált operátora esetén  $B_\lambda^{(\theta)}(T) = \theta(B_\lambda^{(T)})$  ( $\theta \in \mathcal{G}$ ) ( $B_\lambda^{(S)}$ -sel jelöljük a spektrálseregének a  $\lambda$  számhoz tartozó elemét, ha  $S \in \mathcal{A}$ ), tehát  $\mathcal{A}$  minden, csoporttal szemben invariáns operátora spektrálseregének bármely eleme invariáns  $\mathcal{G}$ -vel szemben.

Legyen mármost  $\varphi_1$  és  $\varphi_2 \in \mathcal{R}$  elemek, és legyen  $\varphi_1 = \varphi_2$   $\mathcal{G}$ -invariáns projekción. Vegyünk egy  $T$  operátort  $\mathcal{A}_1^+$ -ből, a  $\{T_n\}_{n=1}^\infty$  sorozat tagjai pedig legyenek  $T$  spektrálserege elemeiből alkotott lineáris kombinációk, és álljon fenn a  $\|T_n - T\| \rightarrow 0$  limesszereződés. Nyilván  $T_n \in \mathcal{A}_1^+$  valamilyen  $n_0$ -tól kezdve. Mivel  $\varphi_1$  és  $\varphi_2$   $\mathcal{G}$ -invariáns az egyenletes topológiában is folytonos, továbbá minden  $T_n$  invariáns projekciók lineáris kombinációja, fennáll a  $\varphi_1(T) = \varphi_2(T)$  egyenlőség. Ez az egyenlőség azonban fennáll  $\mathcal{A}$  bármely  $\mathcal{G}$ -invariáns  $T$  elemére is, mert  $\mathcal{A}$   $\mathcal{G}$ -invariáns elemek Neumann-algebrát alkotnak, tehát  $\mathcal{A}$  minden  $\mathcal{G}$ -invariáns eleme  $\mathcal{A}_1^+$ -ben  $\mathcal{G}$ -invariáns operátorok lineáris kombinációja. Tételünket a 2. 1. Tételből most már könnyen levezethetjük.

Legyen most  $\mathcal{G}$   $\mathcal{A}$  automorfizmusainak tetszőleges (nem szükségképpen kommutatív) csoportja,  $\mathcal{P}$   $\mathcal{G}$ -invariáns valószínűségi nyomoperációinak  $\mathcal{P}_1$  pedig  $\mathcal{P}$  ergodikus elemeinek a halmaza. -  $\varphi = 1$  ( $\varphi \in \mathcal{P}$ ) ergodikusnak nevezzük [4] szerint, ha a  $\varphi(P) = 0$  és a  $\varphi(P) = 1$  egyenlőségek közül az egyik teljesül minden  $\mathcal{A}^H$ -ben  $\mathcal{G}$ -invariáns  $P$  projekcióra. - A 2. 3. tétel általánosítása nyomoperációk esetében a következő

2. 3. Tétel. Ha  $\varphi_1$  és  $\varphi_2 \in \mathcal{P}$ -be tartoznak, és bármely  $\mathcal{A}^H$ -be eső  $\mathcal{G}$ -re nézve invariáns  $P$  projekció esetén  $\varphi_1(P) = \varphi_2(P)$ , akkor  $\varphi_1 = \varphi_2$ .



Bizonyítás. Legyen  $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$   $\mathcal{A}_1^+$ -en nyilván gyengén folytonos, s mivel  $\mathcal{A}_1^+$  gyengén kompakt, ezért  $\varphi$   $\mathcal{A}_1^+$ -en felveszi maximumát, tehát

$$\sup_{T \in \mathcal{A}_1^+} \varphi(T) = \varphi(A) \quad (A \in \mathcal{A}_1^+)$$

$\mathcal{A}^H$ -leképezés létezése miatt feltelezhetjük, hogy  $A \in \mathcal{A}^H$

Pukánszky /6/ szerint  $\mathcal{A}$  projekciónak is választható. A bizonyítás teljessége kedvéért emlékeztetünk Pukánszky gondolataimenetére. Evégből legyen  $A = \int_0^1 \lambda dE_\lambda$   $A$  spektrálegállítása. Tudjuk, hogy  $\varphi$  az egyenletes topológiában is folytonos, ebből következik, hogy

$$\varphi(A) = \int_0^1 \lambda d\varphi(E_\lambda).$$

Hasonlóan adódik, hogy

$$\varphi(AE_\alpha) = \int_0^\alpha \lambda d\varphi(E_\lambda) \quad (0 \leq \alpha \leq 1)$$

Vegyük észre, hogy  $\varphi(AE_\alpha)$  a monoton növekvő függvénye  $\alpha$  ellenkező esetben ugyanígy volna egy olyan  $[\alpha, \beta]$  intervallum  $[0, 1]$ -ben, amelyre  $(AE_\beta - E_\alpha) < 0$  is. Ez azonban ellentmond  $A$  maximalitásának, mert  $\varphi(AE_\beta - E_\alpha) < \varphi(A) - \varphi(A)$ , tehát  $\varphi(A) < \varphi(1 - (E_\beta - E_\alpha)/A)$ .

$\varphi(AE_\alpha)$  növekedéséből következik, hogy monoton nő  $[0, 1]$ -ben. Így

$$\varphi(A) = \int_0^1 \lambda d\varphi(E_\lambda) = \varphi(1 - E_0)$$

tehát

$$\varphi(A) = \varphi(1 - E_0).$$

Tehát valóban,  $\varphi$   $\mathcal{A}_1^+$ -en felvett maximumát felveszi egy  $\mathcal{A}^H$ -beli projekción is. Legyen most  $E$  és  $F$  két maximális projekció  $\mathcal{A}^H$ -ből. Ekkor  $E \vee F = E + F - EF$  is maximális projekció, amit mutat  $\varphi(E \vee F) = \varphi(E) + \varphi(F) - \varphi(EF)$  egyenlőség.

Ebből  $\varphi$ -nek  $\mathcal{A}_1^+$ -en való erős folytonossága miatt következik, hogy ha  $E \in \mathcal{A}^H$  maximális projekció, akkor az  $\bar{E} = \bigcup_{i=1}^\infty \theta_{k_i}^{i_1} \dots \theta_{k_n}^{i_n}(E)$  projekció is maximális, mivel a  $\theta_{k_1}^{i_1} \dots \theta_{k_n}^{i_n}(E)$  projekciókból alkotott véges uniók sorozata erősen torlódik  $\bar{E}$ -hez.

Mivel  $\mathcal{A}^H$ -beli maximális projekció létezik, a fentebbi megfontolások szerint  $\mathcal{A}^H$ -beli

$\mathcal{G}$ -invariáns maximális projekció is létezik. (Könnyen kimutatható ugyanis, hogy  $\bar{E}$   $\mathcal{G}$ -invariáns.) Ennek alapján fennáll a  $\max_{T \in \mathcal{A}_1^+} \varphi(T) = 0$  egyenlőség. Összes eddigi

megfontolásunkat  $\varphi_1 - \varphi_2$  helyett  $\varphi_2 - \varphi_1$ -gyel végezve el, azt kapjuk, hogy

$\min_{T \in \mathcal{A}_1^+} \varphi(T) = 0$ . Ez az előbbi egyenlőséggel együtt azt jelenti, hogy  $\varphi(T) = 0$ , ha  $T \in \mathcal{A}_1^+$ . Mivel  $\varphi$  minden eleme előáll  $\mathcal{A}_1^+$  elemeinek lineáris kombinációjaként

$$\varphi \equiv 0, \text{ vagyis } \varphi_1 \equiv \varphi_2.$$



A 2. 3. Tételhez asatlakozva kimutatjuk a következő kiegészítéseket:

1. Korollárium. Ha  $\varphi \in \mathcal{P}_1$ ,  $\varphi \in \mathcal{P}$  és  $\varphi$  abszolút folytonos<sup>x)</sup>

$\varphi$ -re nézve, akkor  $\varphi \equiv \psi$ .

Bizonyítás. Legyen ugyanis  $P$  egy  $\mathcal{G}$ -invariáns projekció  $\mathcal{A}^H$ -ből.

Ekkor vagy  $\varphi(P) = 0$  vagy  $\varphi(I - P) = 0$ . Ha  $\varphi(P) = 0$ , akkor  $\psi(P) = 0$ , ha  $\varphi(I - P) = 0$ , akkor  $\psi(I - P) = 0$ , tehát mindkét esetben  $\varphi(P) = \psi(P)$ . Mivel  $P$  tetszőleges volt,  $\varphi \equiv \psi$ .

2. Korollárium. Ha  $\varphi$  és  $\psi$   $\mathcal{P}_1$ -be tartoznak, akkor vagy merőlegesek<sup>xx)</sup>, vagy azonosak.

Bizonyítás. Tegyük fel, hogy  $\varphi \equiv \psi$ . Ekkor van  $\mathcal{A}^H$ -ban egy olyan

$\mathcal{G}$ -invariáns  $P$  projekció, amelyre  $\varphi(P) = 0$  és  $\psi(P) = 1$  igaz. Rögtön látható,

hogy  $I - E_\varphi \geq P$ , tehát  $\chi(I - E_\varphi) = 1$ , amiből következik, hogy  $I - E_\varphi \geq \chi E_\psi$ , tehát  $E_\varphi E_\psi = 0$ .

3. Korollárium.  $\mathcal{P}$  konvex halmaz, és  $\mathcal{P}$  extrémális pontjainak összessége  $\mathcal{P}_1$ .

Bizonyítás. Az első állítás triviális. A második állítás bizonyítása végezté-

gyen  $\varphi \in \mathcal{P}_1$  és legyen  $\varphi = t\psi_1 + (1-t)\psi_2$  ( $0 < t < 1$ ,  $\psi_1, \psi_2 \in \mathcal{P}$ ).

Ekkor  $\psi_1$  és  $\psi_2$  abszolút folytonos  $\varphi$ -re nézve, így az 1. Korollárium szerint  $\varphi \equiv \psi_1$  és  $\varphi \equiv \psi_2$ , tehát  $\varphi$  extrémális pontja  $\mathcal{P}$ -nek. Fordítva, legyen  $\varphi \in \mathcal{P}$  és  $\varphi \notin \mathcal{P}_1$ .

Ekkor van  $\mathcal{A}^H$ -ben egy olyan  $\mathcal{G}$ -invariáns  $P$  projekció, amelyre fennáll a

$$0 < \varphi(P) < 1$$

egyenlőtlenség. Vegyük most  $\mathcal{P}$ -ből azt a két  $\psi_1, \psi_2$  funkcionált, amelyek a következőképpen vannak definiálva:

$$\psi_1(T) = \varphi(TP) / \varphi(P) \text{ és } \psi_2(T) = \varphi(T(I - P)) / \varphi(I - P) \quad (T \in \mathcal{A}).$$

Ekkor  $\psi_1 \neq \psi_2$  és  $\varphi = \varphi(P)\psi_1 + (1 - \varphi(P))\psi_2$ , tehát  $\varphi$  nem extrémális pontja  $\mathcal{P}$ -nek. Ezzel a lemmát bebizonyítottuk.

A továbbiakban fel fogjuk tételezni, hogy  $\mathcal{G}$  kommutatív. Ekkor fennáll a következő

2. Lemma. Bármely  $T \in \mathcal{A}_1^+$  operátorhoz és  $0 \leq \alpha \leq 1$  valós számhoz található

$\mathcal{A}^H$ -ben olyan  $\mathcal{G}$ -invariáns  $P$  projekció, amelyre  $\varphi(P) = 1$  ekvivalens azzal, hogy  $\varphi(T) \leq \alpha$ , tetszőleges  $\varphi \in \mathcal{P}_1$ -re.

x)  $\varphi_1$ -et akkor nevezzük abszolút folytonosnak  $\varphi_2$ -re nézve ( $\varphi_1, \varphi_2 \in \mathcal{P}$ ) ha bármely  $\mathcal{A}$ -beli  $P$  projekció esetén  $\varphi_2(P) = 0$ -ból következik, hogy  $\varphi_1(P) = 0$ .

xx)  $\varphi_1$  és  $\varphi_2$  ( $\varphi_1, \varphi_2 \in \mathcal{P}$ ) definíció szerint akkor merőlegesek egymásra, ha  $E_{\varphi_1} E_{\varphi_2} = 0$ .



Bizonyítás. Legyen  $T \in \mathcal{A}_1^+$ ,  $\alpha$  a  $0 \leq \alpha \leq 1$

feltételt kielégítő valós szám, és vegyünk egy rögzített  $T^h$ -et. Ekkor nyilván

$\varphi(T) = \varphi(T^h)$ , ha  $\varphi \in \mathcal{P}_1$ , és nyilván  $T^h \in (\mathcal{A}_1^h)^+$ . Vegyünk most  $(\mathcal{A}_1^h)^+$ -ből

egy olyan, a továbbiakban lerögzített,  $\bar{T}$  operátort, amelyik invariáns  $\mathcal{G}$ -vel szemben,

és  $\varphi(T^h) = \varphi(\bar{T})$  bármely  $\mathcal{P}_1$ -beli  $\varphi$  esetén. Ilyen  $\bar{T}$  operátor a 2.1. Tétel

/bizonyítása/ szerint létezik, továbbá  $\bar{T}$   $\mathcal{G}$ -invariánsa miatt, a 2.2. Tétel

bizonyításában mondottak szerint  $\bar{T}$  spektrálseregének minden eleme  $\mathcal{G}$ -invariáns. Ki

fogjuk mutatni, hogy  $\bar{T}$  spektrálseregének  $E_\alpha$  eleme megfelel a lemmában szereplő

$P$  projekciótól megkivánt feltételeknek.

Legyen ugyanis  $\varphi \in \mathcal{P}_1$  és legyen  $\mu_\varphi$  az a legkisebb valós szám amelyhez

tartozó  $E_{\mu_\varphi}$  projekcióra ( $\bar{T}$  spektrálseregében)  $\varphi$ -t alkalmazva, 1-et kapunk. Ha

$\varphi(T) \leq \alpha$ , akkor  $\varphi(\bar{T}) \leq \alpha$  is igaz, tehát  $\varphi(\bar{T}) = \int_0^1 \lambda d\varphi(E_\lambda) = \mu_\varphi \leq \alpha$ , vagyis  $\varphi(E_\alpha) = 1$ . Ha viszont  $\varphi(E_\alpha) = 1$ , akkor  $\varphi(T) = \varphi(\bar{T}) = \mu_\varphi \leq \alpha$ , amivel a lemmát bebizonyítottuk.

A továbbiakban a  $\mathcal{P}$ -beli nyomoperációk ergodikus nyomoperációk szerinti direkt integrál

felbontását fogjuk elvégezni. Hogy ezt egyáltalán megtehessek, fel kell tételeznünk, hogy

$\mathcal{P}_1$  nem üres; továbbá azt is, hogy ha valamely  $\mathcal{G}$ -invariáns  $\mathcal{A}_1^h$ -beli  $P$  projekción

minden  $\mathcal{G}$ -ergodikus nyomoperáció felbontódik, akkor  $\varphi(P) = 0$  fennáll bármely

$\mathcal{P}$ -beli  $\varphi$ -re is. Valóban, tegyük meg ezeket a feltevéseket, és természetesen továbbra

is létezzük fel, hogy  $\mathcal{G}$  kommutatív.

Legyen  $P$  tetszőleges  $\mathcal{G}$ -invariáns projekció  $\mathcal{A}_1^h$ -ből. Defináljuk  $\Pi_P$ -t a következő

módon:  $\Pi_P = \{\varphi \in \mathcal{P}_1 : \varphi(P) = 1\}$ . Legyen  $\Pi$  az összes ilyen  $\Pi_P$

rendszer. A következő állítások evidensek:

(i)  $\Pi_I = \mathcal{P}_1$

(ii)  $[\Pi_P]^c = \Pi_{I-P}$

(iii)  $\bigcup_{I \in \mathcal{I}} \Pi_{P_i} = \bigcup_{I \in \mathcal{I}} \Pi_{P_i}$  ( $\mathcal{I}$  tetszőleges indexhalmaz)

Ezek alapján adódik, hogy  $\Pi$   $\sigma$ -algebra  $\mathcal{P}_1$  felett. Legyen  $\varphi \in \mathcal{P}$  és definiáljuk a

$\mu_\varphi$  függvényt  $\Pi$ -n a következő módon:  $\mu_\varphi(\Pi_P) = \varphi(P)$ .

Bebizonyítjuk, hogy  $\mu_\varphi$  valószínűségi mérték  $\Pi$ -n.

Először megmutatjuk, hogy  $\mu_\varphi$  egyértékű függvény.

Enhez igazoljuk, hogy a következő két állítás ekvivalens.

(1)  $\Pi_P \wedge \Pi_Q = \emptyset$ ;

(2)  $\varphi(PQ) = 0$  minden  $\varphi \in \mathcal{P}_1$ -re.



Ha ugyanis  $\pi_P \cap \pi_Q = \emptyset$  akkor tetszőleges  $\varphi \in \mathcal{P}$ , ezután vagy  $\varphi(P) = 0$  vagy  $\varphi(Q) = 0$  tehát  $\varphi(PQ) = 0$ . Fordítva ha  $\pi_P \cap \pi_Q \neq \emptyset$  akkor, van egy olyan  $\varphi \in \mathcal{P}$ , amelyre  $\varphi(P) = \varphi(Q) = 1$ , de ekkor  $P, Q \geq B_\varphi$ , így  $PQ \geq B_\varphi$ , amiből  $\varphi(PQ) = 1$ , tehát nem igaz /2/.

Az eddigiek alapján már könnyen belátható, hogy egyértékű függvény. Legyen ugyanis

$$\pi_P = \pi_Q, \text{ ekkor } \pi_P \cap [\pi_Q]^c = \pi_P \cap \pi_Q^c = \emptyset, [\pi_P]^c \cap \pi_Q = \pi_P^c \cap \pi_Q = \emptyset, \text{ tehát ha } \varphi \in \mathcal{P}, \text{ akkor } \varphi(P(1-Q)) = \varphi((1-P)Q) = 0, \text{ amiből } \varphi(P) = \varphi(Q), \text{ vagyis } \mu_\varphi(\pi_P) = \mu_\varphi(\pi_Q).$$

Legyen most  $\{\pi_{P_n}\}_{n=1}^\infty$  páronként idegen elemek sorozata. Ekkor a fentebbi bizonyítások szerint

$$\begin{aligned} \mu_\varphi\left(\bigcup_{n=1}^\infty \pi_{P_n}\right) &= \mu_\varphi\left(\overline{\bigcap_{n=1}^\infty P_n^c}\right) = \varphi\left(\bigcup_{n=1}^\infty P_n\right) = \\ &= \varphi\left(\lim_{n \rightarrow \infty} \left[\sum_{i=1}^n P_i - \sum_{i,j=1}^n P_i P_j + \dots + (-1)^{n+1} \prod_{i=1}^n P_i\right]\right) = \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \varphi\left(\sum_{i=1}^n P_i\right) = \sum_{n=1}^\infty \varphi(P_n) = \sum_{n=1}^\infty \mu_\varphi(\pi_{P_n}). \end{aligned}$$

Ez azt jelenti, hogy  $\mu_\varphi$  megszámlálhatóan additív függvény.

Nyilvánvalóan  $\mu_\varphi \geq 0$  és  $\mu_\varphi(\mathcal{P}) = 1$ .

Igaz tehát a következő tétel.

**2.2. Lemma.**  $\mu_\varphi$  tetszőleges  $\varphi \in \mathcal{P}$ -re valószínűségi mérték.

A továbbiakban szükségünk lesz a  $\mu_\varphi$  szerint integrálok esetében a klasszikus Lebesgue-tétel bizonyos értelemben való általánosítására. Ezért nevezzük a következő fogalmakat:

**2.1. Definíció.** Egy  $\Omega$  halmazon értelmezett  $\mathcal{A}$   $\sigma$ -algebrát normális algebrának nevezünk, ha  $\mathcal{A}$  akármely elemével együtt azot egyesítési halmazát is tartalmazza.

**2.2. Definíció.** Legyen  $\mathcal{A}$  normális algebra  $\Omega$  felett,  $\mu$  pedig  $\mathcal{A}$ -n definiált valószínűségi mérték.  $\mu$  normálisnak nevezzük, ha  $\mathcal{A}$  bármely feléle irányított  $\mathcal{F}$  rész-halmazá esetén teljesül a  $\sup_{E \in \mathcal{F}} \mu(E) = \mu(\sup_{E \in \mathcal{F}} E)$  egyenlőség, ahol  $\sup_{E \in \mathcal{F}} E$ -vel  $\mathcal{F}$  összes elemének egyesítése halmazát jelöljük.

A 2.1 ill. 2.2. Definícióval ekvivalens meghatározást kapunk, ha bennük "egyesítési halmaz" helyett "feléle"-t ill. "feléle irányított" helyett "feléle irányított"-at írunk.

A normális mértékek esetében érvényes a Lebesgue-tétel következő általánosítása:



2. 3. Lemma. Legyen  $\Omega$  tetszőleges halmaz,  $\mathcal{A}$  normális algebra  $\Omega$  felett,  $\mu$  pedig normális valószínűségi mérték  $\mathcal{A}$ -n. Legyen  $\{f_\ell\}_{\ell \in I}$   $\mu$ -re nézve integrálható függvényeknek az  $I$  felfelé irányított halmazon definiált olyan sorozata, amelyre  $|f_\ell| \leq g$  ( $\ell \in I$ ) fennáll  $\mu$ -majdnem mindenütt valamely  $\mu$ -re nézve integrálható  $g$  függvényre. Ha  $f_\ell$  konvergál egy  $\mu$ -mérhető  $f$  függvényhez  $\mu$ -m. m., akkor  $f$  is integrálható, és

$$\int \lim_{\ell} f_\ell d\mu = \lim_{\ell} \int f_\ell d\mu$$

Bizonyítás. Konvergáljon az  $f_\ell$  integrálható függvényekből alkotott, az  $I$  felfelé irányított halmazon definiált  $\{f_\ell\}_{\ell \in I}$  sorozat egy  $f$  mérhető függvényhez m. m. és legyen  $g$  olyan integrálható függvény, amelyre  $|f_\ell| \leq g$  teljesül m. m. minden  $\ell \in I$ -re. Először bizonyítjuk, hogy  $f$  integrálható. Az  $|f_\ell| \leq g$  egyenlőtlenség ugyanis a mérték normalitása miatt egy  $\ell$ -től független  $O$ -mértékű halmazon kívül fennáll minden  $\ell \in I$ -re. Ebből következik, hogy  $|f| \leq g$  m. m. s mivel  $f$  mérhető, ebből rögtön adódik  $f$  integrálhatósága.

Legyen  $\varepsilon'$  tetszőleges pozitív szám, és képezzük minden  $\ell \in I$  indexre az

$$E_\ell = \bigcup_{k > \ell} \{x : |f_k(x) - f(x)| \geq \varepsilon'\}$$

halmazt. Nyilván minden  $E_\ell$  mérhető, ebből következik, hogy  $\bigcap_{\ell \in I} E_\ell$  is mérhető. A m. m. konvergencia és  $\mu$  normalitása miatt pedig  $\mu(\bigcap_{\ell \in I} E_\ell) = 0$ . Nyilván  $0 \leq \mu(\{x : |f_\ell(x) - f(x)| \geq \varepsilon'\}) \leq \mu(E_\ell)$  ( $\ell \in I$ ).

Ha itt  $\ell$ -re limeszt képzünk, akkor  $\mu$  normalitásának felhasználásával azt kapjuk, hogy  $\lim_{\ell} \mu(\{x : |f_\ell(x) - f(x)| \geq \varepsilon'\}) = 0$ .

tehát az  $\{f_\ell\}_{\ell \in I}$  sorozat - általánosabb értelemben - mértékben tart  $f$ -hez.

Legyen  $E \in \mathcal{A}$  eleme, ekkor

$$\int_E |f_\ell| d\mu \leq \int_E g d\mu$$

Ebből leolvasható, hogy az  $f_\ell$  függvények határozatlan integráljai egyenlő mértékben abszolút folytonosak a mértékre nézve, ami azt jelenti, hogy minden pozitív  $\varepsilon$ -hoz megadható olyan pozitív  $\delta$  szám úgy, hogy ha  $\mu(E) < \delta$ , akkor

$$\int_E |f_\ell| d\mu < \varepsilon \quad (\ell \in I).$$

Legyen  $\varepsilon$  tetszőleges pozitív szám. Alkossuk meg minden  $\ell, k$  indexpárra az

$$E_{\ell, k} = \{x : |f_\ell(x) - f_k(x)| \geq \varepsilon/3\}$$

mérhető halmazokat. Legyen  $\delta$  olyan pozitív szám, amelyre igaz, hogy ha  $E \in \mathcal{A}$  és



$$\mu(E) < \delta \text{ akkor } \int_E |f_L| d\mu < \frac{\epsilon}{3} \quad (L \in I).$$

Mivel az  $\{f_L\}_{L \in I}$  sorozat mértékben konvergens, mértékben fundamentális is, tehát van olyan  $\bar{L}$  index I-ben, amelyre teljesül, hogy ha  $L, K > \bar{L}$ , akkor  $\mu(E_{L,K}) < \delta$ . Ha mármost  $L, K > \bar{L}$ , akkor

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} |f_L - f_K| d\mu &\leq \int_{E_{L,K}} |f_L| d\mu + \int_{E_{L,K}} |f_K| d\mu + \\ &+ \int_{E_{L,K}^c} |f_L - f_K| d\mu \leq \frac{\epsilon}{3} + \frac{\epsilon}{3} + \int_{\Omega} \frac{\epsilon}{3} d\mu = \epsilon \end{aligned}$$

$\epsilon$  tetszőleges volta miatt ebből következik, hogy az  $\{f_L\}_{L \in I}$  sorozat integrálközépen fundamentális. Mivel az  $L^1(\mu)$  metrikus tér teljes, létezik egy olyan  $\bar{f}$  integrálható függvény, amelyhez  $\{f_L\}_{L \in I}$  integrálközépen konvergál:

$$\int_{\Omega} |f_L - \bar{f}| d\mu \rightarrow 0.$$

Az  $\{f_L\}_{L \in I}$  sorozat még inkább tart mértékben  $\bar{f}$ -hoz, de mivel  $f_L \rightarrow \bar{f}$  (mértékben) is fennáll,  $f = \bar{f}$  m. m. Tehát  $\int_{\Omega} f d\mu = \int_{\Omega} \bar{f} d\mu$ , amiből következik, hogy  $\int_{\Omega} f_L d\mu \rightarrow \int_{\Omega} \bar{f} d\mu$ , mivel  $\int_{\Omega} f_L d\mu \rightarrow \int_{\Omega} \bar{f} d\mu$ . Ezzel a lemmát bebizonyítottuk.

A következő lemma az általánosabb értelemben vett Lebesgue-tétel teljesülését biztosítja

$\mu_{\psi}$  ( $\psi \in \mathcal{P}$ ) szerinti integrálokra.

**2.4. Lemma.** Minden  $\mu_{\psi}$  ( $\psi \in \mathcal{P}$ ) valószínűségi mérték normális.

**Bizonyítás.**  $\mathcal{P}$  normális halmazalgebra, ez mutatja (III).

Legyen  $\mathcal{F} = \{\Pi_P\}_{P \in \mathcal{F}}$  mérhető halmazoknak valamely felfelé irányított sorozata.

A normalitás bizonyítása végezté feltehetjük, hogy  $\mathcal{F}$  bármely két elemével együtt azok egyesítése halmazát is tartalmazza. Ekkor (III) szerint  $\mathcal{F}$  is választható felfelé irányítottnak.

Vegyük  $\mathcal{F}$ -t felfelé irányítottnak, ekkor

$$\begin{aligned} \mu_{\psi}(\sup_{P \in \mathcal{F}} E) &= \mu_{\psi}(\bigcup_{P \in \mathcal{F}} \Pi_P) = \mu_{\psi}(\Pi_{\bigcup_{P \in \mathcal{F}} P}) = \mu_{\psi}(\Pi_{\bigcup_{P \in \mathcal{F}} P}) \\ &= \sup_{P \in \mathcal{F}} \mu_{\psi}(P) = \sup_{P \in \mathcal{F}} \mu_{\psi}(\Pi_P) = \sup_{P \in \mathcal{F}} \mu_{\psi}(\Pi_P), \end{aligned}$$

vagyis  $\mu_{\psi}$  normális.

Most már könnyen bebizonyíthatjuk a direkt integrálfelbonlásra vonatkozó tételünket.

Legyen  $T \in \mathcal{A}_1^+$  és tekintjük a  $\mathcal{P}_1$ -en következőképpen definiált  $L_T$  függvényt:

$L_T(\varphi) = \varphi(T)$ . Nyilván  $0 \leq L_T(\varphi) \leq 1$ . Az  $L_T(\varphi)$  függvény mérhető bármely  $\varphi \in \mathcal{P}_1$ -re ( $\varphi \in \mathcal{P}$ ) nézve, mivel ha  $0 \leq \alpha \leq 1$ , akkor a 2.4. Lemma szerint

$$\{\varphi \in \mathcal{P}_1 : \varphi(T) \leq \alpha\} = \{\varphi \in \mathcal{P}_1 : \varphi(P) = 1\} = \Pi_P$$

ahol  $P \in \mathcal{A}$  valamely  $\mathcal{G}$ -invariáns projekciója. Ebből és a  $0 \leq L_T(\varphi) \leq 1$  relációból



következik, hogy a

$$\bar{\psi}(T) = \int_{\mathcal{P}_1} \psi(T) d\mu_{\psi}$$

integrál létezik bármely  $T \in \mathcal{A}^+$ , és  $\psi \in \mathcal{P}$  esetén. Mivel  $\mathcal{A}$  minden eleme előáll  $\mathcal{A}^+$  elemek lineáris kombinációjaként, a fenti integrál bármely  $T \in \mathcal{A}$  esetén is létezik, így az  $\mathcal{A}$  -n egyf. funkcionál definíál. Ez a funkcionál pozitív, lineáris, unitér invariáns és invariáns  $\zeta$ -re. Ez következik a  $\psi \in \mathcal{P}_1$  funkcionálak hasonló tulajdonságából, valamint az integrál pozitívításából és linearitásából. Tekintsük most  $\mathcal{A}^+$  elemek valamely  $\{S_i\} (i \in I)$ ,  $S$  legkisebb felső korláttal rendelkező, felfelé irányított halmazát. Ekkor  $\mu_{\psi}$  és  $\psi \in \mathcal{P}_1$  normalitása miatt a 2.3. Lemma alapján fennállnak a

$$\begin{aligned} \bar{\psi}(S) &= \int_{\mathcal{P}_1} \psi(S) d\mu_{\psi} = \int_{\mathcal{P}_1} \sup_{i \in I} \psi(S_i) d\mu_{\psi} = \\ &= \sup_{i \in I} \int_{\mathcal{P}_1} \psi(S_i) d\mu_{\psi} = \sup_{i \in I} \bar{\psi}(S_i) \end{aligned}$$

egyenlőségek, ami azt jelenti, hogy  $\mu_{\psi}$  normális. Továbbá  $\bar{\psi}(1) = \int_{\mathcal{P}_1} \psi(1) d\mu_{\psi} = \int_{\mathcal{P}_1} d\mu_{\psi} = 1$ . Tehát, összegezve az eddigieket,  $\bar{\psi} \in \mathcal{P}$ .

Legyen most  $P \in \mathcal{A}^n$  valamely  $\zeta$ -invariáns projekció, ekkor

$$\bar{\psi}(P) = \int_{\mathcal{P}_1} \psi(P) d\mu_{\psi} = \int_{\mathcal{P}_1} \psi(\Pi_P) d\mu_{\psi} = \psi(P),$$

tehát  $\bar{\psi}$  értéke  $\mathcal{A}^n$   $\zeta$ -invariáns projekcióiban megegyezik  $\psi$  értékével, így igaz a 2.3. tétele alapján a következő

2.4. Tétel. Ha  $\psi \in \mathcal{P}$  és  $T \in \mathcal{A}$ , akkor

$$\psi(T) = \int_{\mathcal{P}_1} \psi(T) d\mu_{\psi}.$$

2.1. Megjegyzés. Az általunk megadott  $\mu_{\psi}$  mérték a legszűkebb mindazon  $\mathcal{P}_1$  felelő mértékek között, amelyek szerint lehetséges az integrálfelbontás. Legyen ugyanígy

$\psi \in \mathcal{P}$ , továbbá legyen  $P \in \mathcal{A}^n$   $\zeta$ -invariáns projekció. Ekkor mindig egy olyan mérték  $\mathcal{P}_1$  felel, amely szerint lehetséges  $\psi$  integrálfelbontása. Ekkor  $\psi(\Pi_P) = \psi(P)$  és éppen ezt akartuk bebizonyítani.



IRODALOM

- /1/ J. R. Blum and D. L. Hanson. On invariant probability measures I. Pacific Journal of Math., 10 /1960/, 125-130.
- /2/ J. Dixmier : Les algèbres d'opérateurs dans l'espace hilbertien (Algèbres de von Neumann) (Paris, 1957/
- /3/ P. R. Halmos. Measure theory (New York, 1950/
- /4/ Kovács L. Vizsgálatok a nemkommutatív integrálás elméletéből /Kandidátusi értekezés. Szeged, 1960/
- /5/ М. А. Наймарк, Нормированные кольца (Москва, 1956)
- /6/ L. Pukánszky. The theorem of Radon-Nikodym in operator-rings. Acta Sci. Math., 15 /1954/, 149 - 157./
- /7/ B. Sz. Nagy. Spektraldarstellung linearer Transformationen des Hilbertschen Raumes, in Ergebnisse der Math., 1942.

